





Untersuchung des Transportes im Thermodiffusionstrennrohr  
in Konzentrationsabhängigkeit von Gas- und Isotopengemischen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

„Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Werner Spielmann

aus

Stuttgart

April 1959

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel  
2. Prof. Dr. G. -M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 24. JUNI 1959

Meiner lieben Mutter



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1957 bis Januar 1959 am Physikalisch-Chemischen-Institut der Universität München angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Dickel

möchte ich für die Anregung und Anleitung zu dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Prof. Dr. G. -M. Schwab

bin ich für die materielle Unterstützung seines Institutes zu grossem Dank verpflichtet.



|                                                                                                                    | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. Einleitung und Problemstellung .....                                                                            | 1     |
| II. Theorie des Transportes .....                                                                                  | 2     |
| 1. Exakte Theorie .....                                                                                            | 2     |
| a) Einführung der Gleichungen für den Transport .....                                                              | 2     |
| b) Integration der Transportgleichung .....                                                                        | 3     |
| c) Endeinstellung ohne Entnahme .....                                                                              | 5     |
| d) Transport ohne Entnahme .....                                                                                   | 6     |
| 2. Einführung der Korrekturgrößen .....                                                                            | 8     |
| III. Experimenteller Teil .....                                                                                    | 9     |
| 1. Beschreibung der Apparatur .....                                                                                | 9     |
| a) Das Trennrohr A .....                                                                                           | 9     |
| b) Das Trennrohr B .....                                                                                           | 12    |
| c) Das Trennrohr C .....                                                                                           | 12    |
| 2. Homogenisierungseinrichtung zu Trennrohr A und C ....                                                           | 14    |
| a) Zu Trennrohr A .....                                                                                            | 14    |
| b) Zu Trennrohr C .....                                                                                            | 15    |
| 3. Analysemethoden .....                                                                                           | 16    |
| a) Analysenapparatur .....                                                                                         | 16    |
| b) Gaswaage .....                                                                                                  | 16    |
| 4. Bestimmung der Zähigkeit von Gasgemischen .....                                                                 | 17    |
| IV. Messergebnisse und Diskussion .....                                                                            | 21    |
| 1. Endanreicherung und Konzentrationsverlauf im Trennrohr .                                                        | 21    |
| 2. Homogenisierte quantitative Transportmessungen ohne<br>Entnahme .....                                           | 23    |
| 3. Transport ohne Entnahme; Berechnung der homogenisierten<br>Endkonzentration aus der Endkonzentration .....      | 28    |
| 4. Endbehältermethode .....                                                                                        | 30    |
| 5. Vergleich der Dickelschen mit der Endbehältermethode ..                                                         | 36    |
| 6. Transportmessungen und Verhalten des Thermodiffusions-<br>faktors in Abhängigkeit von der Konzentration .....   | 37    |
| 7. Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei verschiedenen<br>Isotopenzusammensetzungen. ....                      | 50    |
| 8. Vergleich zwischen den theoretischen und experimentellen<br>Anfangstransportwerten .....                        | 54    |
| 9. Hinweis auf eine Methode zur Absolutbestimmung des Ther-<br>modiffusionsfaktors mit Hilfe des Trennrohres ..... | 56    |
| V. Zusammenfassung .....                                                                                           | 59    |
| VI. Literaturverzeichnis .....                                                                                     | 60    |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## I. Einleitung und Problemstellung

Das von Clusius und Dickel 1938 entwickelte Trennrohrverfahren gibt uns die Möglichkeit, Gas- und Isotopengemische in ihre Komponenten aufzuspalten.

Legen wir zwischen zwei Wänden ein Temperaturgefälle an, so tritt durch die Thermodiffusion eine kleine Entmischung, Elementareffekt genannt, ein. Stellen wir diese Anordnung vertikal auf, so überlagert sich diesem Elementareffekt ein Konvektionsstrom, dergestalt, dass an der heissen Wand das Gas in die Höhe steigt und an der kalten Wand absinkt. Hieraus resultiert eine Vervielfältigung des Elementareffektes, welcher im Trennrohr eine Anreicherung der einen Komponente des Gemisches bewirkt. Diese Anreicherung in der Zeiteinheit wird durch den Transport bestimmt.

Es war nun von Interesse, den Transport in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der verschiedenen Gase oder Isotopengemische zu untersuchen. Im Hinblick auf eine von Dickel erweiterte und verbesserte  $^{14}\text{C}$ -Methode war es wichtig, gerade auf das Verhalten des Transportes bei kleinen Konzentrationen grössten Wert zu legen.

Vor allen Dingen soll der Transport bei kleinen Konzentrationen der einen Komponente bei Gas- und Isotopengemischen untersucht werden. Dasselbe Problem betrachten wir auch bei höherem Druck. Wir werden weiter zeigen, wie sich der Transport in Abhängigkeit von der Zeit verhält. Im weiteren geben wir zwei Transportverfahren an, die miteinander hinsichtlich der ihnen innewohnenden Fehler verglichen werden. Mit dem Verfahren von Dickel lässt sich die unbekannte Konzentration der einen Komponente bestimmen.

Anschliessend versuchen wir die Transportmethode zur Untersuchung des Thermodiffusionsfaktors bei Gas- und Isotopengemischen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung heranzuziehen. In diesem Zusammenhang wollen wir eine Methode zur experimentellen Absolutbestimmung des Thermodiffusionsfaktors angeben.

In der vorliegenden Arbeit sollen also die hier angedeuteten Probleme untersucht werden.

## II. Theorie des Transportes

### 1. Exakte Theorie

#### a) Einführung der Gleichungen für den Transport.

Die vorliegende Arbeit hält sich in Theorie und Symbolik ganz an eine neue Veröffentlichung von G. Dickel (1).

Die fundamentale Gleichung für die Trennung eines Gasgemisches ist in der Trennrohrtheorie die Transportgleichung:

$$\tau = \tau_A - K \frac{d\gamma}{dz} + \sigma \gamma \quad 1)$$

Dabei ist  $\tau$  der Transport in Gramm pro Sekunde, also diejenige Menge der einen Komponente, welche an einer beliebigen Stelle des Trennrohres durch dessen Querschnitt transportiert wird.  $\gamma$  bedeutet den Molenbruch dieser Komponente.

$\tau_A$  auf der rechten Seite ist der sogenannte Anfangstransport, ebenfalls in Gramm pro Sekunde und entspricht dem eigentlichen anreichernden Effekt. Darin ist auch der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  enthalten, welcher später untersucht werden soll.

$\frac{d\gamma}{dz}$  stellt den in Längsrichtung sich einstellenden Konzentrationsgradienten dar,  $K$  ist ein Proportionalitätsfaktor.  $\frac{Kd\gamma}{dz}$  wirkt durch die gewöhnliche Rückdiffusion und die Konvektionsströmung dem anreichernden Effekt entgegen.

$\sigma \gamma$  ist der Transport bei kontinuierlicher Entnahme aus dem Trennrohr.

Für  $\tau_A$  und die beiden Konstanten gilt

$$\tau_A = \frac{4}{15} \Delta_{el} \cdot \omega \quad 2)$$

wobei

$$\Delta_{el} = k_T \frac{\Delta T}{T} = \alpha \gamma (1-\gamma) \frac{\Delta T}{T} = \alpha \gamma \bar{\gamma} \frac{\Delta T}{T}$$

der Elementareffekt

und

$$\omega = q \bar{q} \bar{\omega}$$

eine für die Umlaufströmung charakteristische Grösse ist, welche die mittlere Umlaufgeschwindigkeit

$$\bar{\omega} = \frac{g g}{192 \eta} \cdot \frac{\Delta T}{T} \Delta x^2 \quad 3)$$

als Funktion des Abstandes enthält,

Für die Konstanten in Gl. 1) gilt weiter

$$K = 0,1 \, q \, \varrho \, \frac{\omega^2}{D} \Delta x^2 + q \, \varrho \, D$$

und für die Entnahme haben wir zu setzen

$$\sigma = q \, \varrho \, v$$

Die Grössen bedeuten im einzelnen folgendes:

- $\varrho$  = Dichte des Gases
- $\eta$  = Zähigkeit des Gases
- $g$  = Erdbeschleunigung
- $T$  = mittlere Temperatur des Trennrohres in  $^{\circ}\text{K}$
- $\Delta T$  = Temperaturdifferenz zwischen heisser und kalter Wand
- $q$  = Trennfläche
- $v$  = Entnahmegeschwindigkeit
- $D$  = Diffusionskonstante
- $\Delta x$  = Abstand zwischen heisser und kalter Wand in cm
- $l$  = Länge des Trennrohres in cm
- $\omega$  = Umlaufströmungsmenge im Trennrohr
- $\bar{\omega}$  = bedeutet den Mittelwert der mit der x-Koordinate veränderlichen Konvektionsgeschwindigkeit
- $\Delta_{el}$  = Elementareffekt der Trennung; bedeutet den elementaren Konzentrationsunterschied zwischen heisser und kalter Wand
- $k$  = Thermodiffusionskonstante
- $\alpha$  = Thermodiffusionsfaktor

#### b) Integration der Transportgleichung.

Die Transportgleichung kann nicht unmittelbar angewandt werden, weil ja in Gl. 1)  $\frac{d\varphi}{dz}$  unbekannt ist.

Deshalb müssen wir die Transportgleichung 1) integrieren.

Nach Dickel und Steiner (2) lautet die integrierte Gleichung:

$$\tau = \sigma \tau_e + \tau_E$$

Der Gesamttransport  $\tau$  setzt sich zusammen aus dem Transport der Entnahme und dem der Trennwirkung, wobei letzterer Eigentransport genannt wird. Für diesen ergibt sich:

$$\tau_E = \frac{4}{15} \frac{\Delta T}{T} k_T \varrho \frac{D}{\Delta x} \cdot u (1 - \exp - \frac{1}{D} \cdot \frac{1v}{(0.1 u^2 + 1)})$$

Formen wir diese Gleichung etwas um, so erhält man

$$\tau_E = \frac{4}{15} \frac{\Delta T}{T} k_T \varrho \frac{D}{\Delta x} \cdot u (1 - \exp - T_S)$$

Berücksichtigen wir mit Hilfe von Gl. 7) dass

$$\frac{4}{15} \frac{\Delta T}{T} k_T \varrho \frac{D}{\Delta x} u = \tau_A$$

ist, so lautet die Endgleichung für den Eigentransport:

$$\tau_E = \tau_A (1 - \exp - T_S) \quad 4)$$

$T_S$  wird als theoretische Trennröhrgrösse bei Entnahme bezeichnet. Für diese gilt:

$$T_S = \frac{S}{0.1 u^2 + 1} \quad 5)$$

Dabei ist S der dimensionslose Parameter bei Entnahme. Dieser lautet

$$S = \frac{v \Delta z}{D} \quad 6)$$

Hinzu kommt noch der dimensionslose Parameter des Umlaufes

$$u = \frac{\overline{\omega} \Delta x}{D} \quad 7)$$

Die oben eingeführten Kenngrössen zeichnen sich dadurch aus, dass sie von der Art des zu trennenden Stoffes und von den äusseren Bedingungen unabhängig sind.

### c) Endeinstellung ohne Entnahme

Mittels der Gl. 1) gelangt man unmittelbar zu einer Gleichung für die Endeinstellung ohne Entnahme.

Arbeitet nämlich das Trennrohr ohne Entnahme, so ist in Gl. 1)  $\zeta = 0$ . Wenn keine weitere Anreicherung mehr erfolgt, d. h. die Rückdiffusion dem anreichern- den Effekt gleich wird, wenn also  $\tau = 0$ , so kann die Endeinstellung berechnet werden. Gl. 1) vereinfacht sich dann zu:

$$0 = -K \frac{d\gamma}{dz} + \tau_A \quad 8)$$

Setzen wir in diese Gleichung die Werte für K und  $\tau_A$  ein und berücksichtigen

$$\propto \frac{\Delta T}{T} = \Delta_{el}^* \quad \text{und} \quad \bar{\omega} = \frac{uD}{\Delta x}$$

so ergibt 8) in anderer Form

$$\frac{d\gamma}{\gamma(1-\gamma)} = \frac{\frac{4}{15} \Delta_{el}^* \cdot u}{\Delta x (0,1 u^2 + 1)} dz \quad 8a)$$

und nach Integration

$$q_{T_t} = \frac{\left[ \frac{\gamma}{1-\gamma} \right]_E}{\left[ \frac{\gamma}{1-\gamma} \right]_A} = \exp. \frac{\frac{4}{15} \Delta_{el}^* u}{(0,1 u^2 + 1)} \cdot \frac{1}{\Delta x} \quad 9)$$

wobei wir  $q_{T_t}$  als Trennfaktor bezeichnen wollen. Er nimmt exponentiell mit der Länge zu.

$\gamma_E$  ist dabei die Konzentration am Anreicherungsende des Trennrohres, wäh- rend  $\gamma_A$  die Konzentration am entgegengesetzten Ende bedeutet. Arbeitet man mit einem Vorratsbehälter, wie es bei uns der Fall war, so ist  $\gamma_A$  die Ausgangs- konzentration der ins Auge gefasste Komponente.

Formen wir die Gl. 9) etwas um, so ergibt sich

$$\ln q = T_t = \frac{t^*}{(0,1 u^2 + 1)} \frac{1}{\Delta x} \quad 9a)$$

$T_t$  ist die theoretische Trennröhrkenngroße für die Trennung ohne Entnahme.

Dabei ist 
$$t = \frac{4}{15} \Delta_{e1} u'' \quad \text{und} \quad t^* = \frac{t}{\gamma(1-\gamma)}$$

#### d) Transport ohne Entnahme

Arbeitet das Trennröhr ohne Entnahme, so reduziert sich Gl. 1) zu

$$\tau = \tau_A - \varrho q D (0,1 u^2 + 1) \frac{d\gamma}{dz} \quad 1a)$$

Der Transport wird aber noch durch die Rückdiffusion in Z-Richtung verkleinert. Da  $\gamma$  mit der Zeit veränderlich ist, ist  $\tau$  sowohl eine Funktion der Zeit als auch des Ortes.

Beschränkt man sich auf einen quasistationären Zustand, d. h. nimmt man  $\gamma$  zeitlich konstant an, (etwa für den Fall, dass sich an beiden Enden des Trennröhr grossen Vorratsbehälter befinden, in welche ohne merkliche Veränderung von  $\gamma$  der Transport hineinfließen kann) so wird  $\tau$  konstant und man erhält dann für den Fall  $\gamma(1-\gamma) \approx \gamma$ ,

$$\tau_A = \tau_A^* \gamma \overline{\gamma} \approx \tau_A^* \gamma$$

also bei kleinen Konzentrationen die inhomogene Differentialgleichung:

$$\tau = \tau_A^* \gamma - \varrho q D (0,1 u^2 + 1) \frac{d\gamma}{dz}$$

wobei 
$$\varrho q D (0,1 u^2 + 1) = K$$

Die homogene Differentialgleichung lautet nun:

$$\frac{\tau_A^*}{K} \gamma = \frac{d\gamma}{dz}$$

Integrieren wir diese Gleichung

$$\int_0^{\Delta z} \frac{\tau_A^*}{K} dz = \frac{d\gamma}{\gamma}$$

dann folgt

$$\gamma = c \cdot e^{\frac{\tau_A^*}{K} \Delta z} = c \cdot e^{T_t}$$

Nach der Theorie der Differentialgleichungen ist die allgemeine Lösung gleich einer Lösung der homogenen Differentialgleichung plus einer partikulären Lösung.

Die partikuläre Lösung gewinnen wir durch den Ansatz

$$\gamma = b_0$$

eingesetzt

$$K \cdot 0 + \tau_A^* b_0 = \tau$$

daraus folgt  $b_0 = \frac{\tau}{\tau_A^*}$  ftr die partikuläre Lösung

und ftr die allgemeine Lösung  $\gamma = c \cdot e^{T_t} + \frac{\tau}{\tau_A^*}$

Für  $Z = 0$  muss nun sein  $c = \gamma_b - \frac{\tau}{\tau_A^*}$

$\gamma_{\text{bottom}}$  ist hier die Ausgangskonzentration.

Setzen wir den Wert für  $c$  in die allgemeine Lösung ein, so finden wir

$$\gamma = \left( \gamma_b - \frac{\tau}{\tau_A^*} \right) \cdot e^{T_t} + \frac{\tau}{\tau_A^*} \quad 10a)$$

ftr  $\Delta z = 1$  wird  $\gamma_t = \left( \gamma_b - \frac{\tau}{\tau_A^*} \right) e^{T_t} + \frac{\tau}{\tau_A^*}$

wobei  $\gamma_{\text{top}}$  die Konzentration am Anreicherungsende des Trennrohres sein soll. Wollen wir  $\gamma_b$  explizit darstellen, nimmt Gl. 10a) folgende Form an:

$$\gamma_b = \frac{\tau}{\tau_A^*} (1 - e^{-T_t}) + \gamma_t e^{-T_t} \quad 10)$$

## 2. Einführung der Korrekturgrößen

Die oben eingeführten Gleichungen gelten nur für das ebene Problem, d. h. heiße und kalte Wand stehen sich parallel gegenüber. Arbeitet man mit einem drahtgeheizten Trennrohr oder mit zwei konzentrischen Rohren, so müssen die obigen Formeln auf das radiale Problem umgeschrieben werden. Wir tragen dieser veränderten Sachlage durch Einführen von Korrekturfaktoren Rechnung:

|          | ebene Anordnung                                                  | radiales Problem                                                                  |
|----------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|          | $q$                                                              | $(Ra - Ri) \pi (Ra + Ri) = q'$                                                    |
| $K$      | $-0,1 \vartheta \frac{\omega^2}{D} \Delta x^2 q - \vartheta D q$ | $-0,1 \vartheta \frac{\omega^2}{D} \Delta x^2 q' \varphi' - \vartheta D q' \chi'$ |
| $\sigma$ | $\vartheta \vee q$                                               | $\vartheta \vee q'$                                                               |
| $\tau_A$ | $\frac{4}{15} k_T \frac{\Delta T}{T} \vartheta \bar{\omega} q$   | $\frac{4}{15} k_T \frac{\Delta T}{T} \vartheta \bar{\omega} q' \varphi'$          |
| $T_t$    | $\frac{t^x}{0,1 u^2 + 1} \frac{\Delta z}{\Delta x}$              | $\frac{t^x \varphi'}{0,1 u^2 \varphi' + 1 \chi'} \frac{\Delta z}{\Delta x}$       |
| $T_S$    | $\frac{S}{0,1 u^2 + 1}$                                          | $\frac{S}{0,1 u^2 \varphi' + \chi'}$                                              |

Eine einfache Näherung, die für Drahttrennrohre mit  $Ri \ll Ra$  Verwendung findet, wurde von Jensen und Waldmann (3) angegeben.

Dabei ist:

$$\varphi' = \frac{5,625 (\ln Ra/Ri - 2) (1 + 2 Ri/Ra)}{(\ln Ra/Ri)^2 (\ln Ra/Ri - 1)}$$

$$\chi' = \frac{6,15 (\ln Ra/Ri - 1,88)^2 (1 + 4 Ri/Ra) (1 + 2 Ri/Ra)}{(\ln Ra/Ri - 1)^2 (\ln Ra/Ri)^2}$$

$$\chi' = 1$$

In dieser Näherung ist die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$ ,  $\eta$  und  $D$  nicht berücksichtigt.

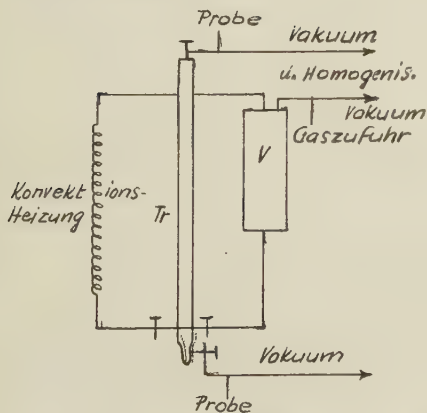
Furry und Jones (4) haben in ihren tabellierten Näherungsrechnungen den logarithmischen Temperaturabfall im Drahttrennrohr für den Fall des Maxwell'schen Gases berechnet. Man muss bei diesen Korrekturen dann allerdings  $\varphi$ ,  $\eta$ ,  $D$  für die Temperatur der kalten Wand, an der sich die Hauptgasmenge befindet, in Ansatz bringen. Leider sind aber diese Korrekturen nur für den Maxwell'schen Fall exakt gültig, wo nach der Trennrohrtheorie überhaupt keine Trennung stattfindet. Die Näherungsrechnungen sind jedoch so kompliziert, dass sie sich nur für den vereinfachten Fall von Maxwell durchführen lassen. Die Durchrechnung bei den Korrekturen führt übrigens in unserem Falle zum gleichen  $\tau_A$  theoretisch.

Für kleine Radienverhältnisse existiert von Furry und Jones (4) eine Reihenentwicklung, die für unser zweites Trennrohr in Anwendung zu bringen wäre. Da diese Umrechnung aber in der Diskussion der Ergebnisse nicht gebraucht wird, verzichten wir auf ihre Wiedergabe.

### III. Experimenteller Teil

#### 1. Beschreibung der Apparatur

##### a) Das Trennrohr A



Die Versuche wurden mit einem 300 cm langen Trennrohr durchgeführt. Es bestand aus einem Messingrohr von 11 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 3,5 mm. Als heiße Wand diente ein eisenfreier Chromnickeldraht mit 0,4 mm Durchmesser. Derselbe war durch 5 durchlöchernte Glimmerscheibchen, die im Abstand von 50 cm angebracht waren, zentriert.



Die Scheibchen waren in einen Metallring eingebracht, welcher durch Sprengringe an der Kalten Wand gehalten wurde. Bei anderen Versuchen wurden die Scheibchen durch Dreibeine ausgewechselt.



Diese Dreibeine waren aus Messing und hatten in der Mitte ein Keramikröhrchen von 0,5 mm lichter Weite. Diese Röhrchen im Dreibein befestigten wir mit Wasserglaskitt.

Das Dreibein konnte wieder durch Sprengringe im Rohr gehalten werden. Bei diesen Versuchen befanden sich 3 Dreibeine in Abstand von je 75 cm im Trennrohr.

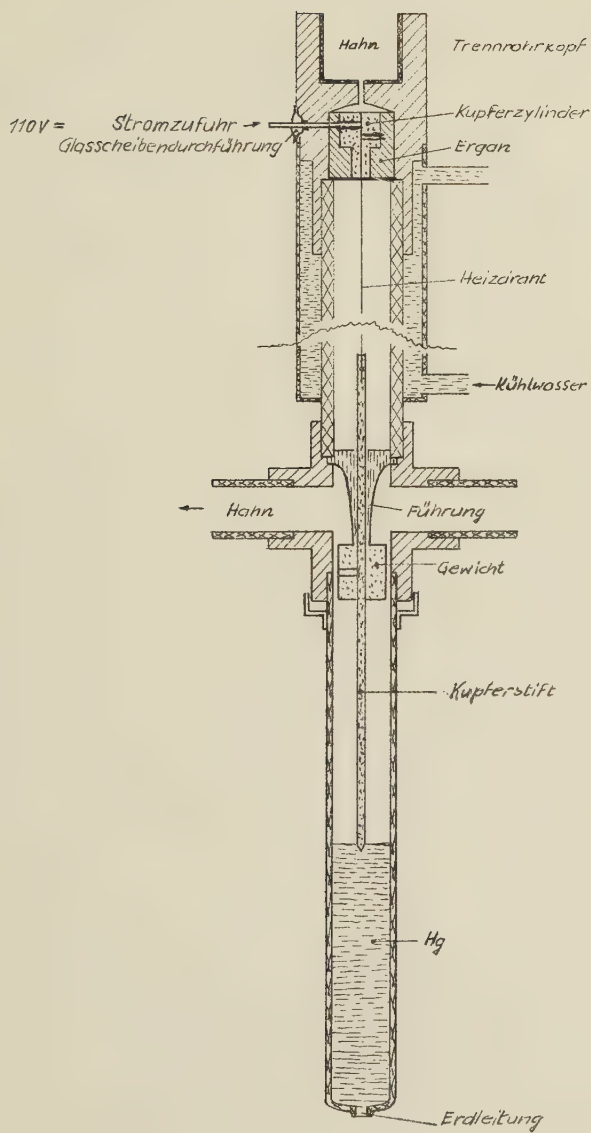
Besonderen Wert legten wir auf die Unterdrückung eines schädlichen Volumens am Trennrohrkopf. Dies gelang durch Verwendung von Ergon, einer mechanisch bearbeitbaren Keramikmasse, welche erstens den schädlichen Raum ausfüllte und zweitens einen zweistufigen Kupferzylinder, in welchem der Heizdraht befestigt war, genau zentrierte. Die Stromzuführung erfolgte durch eine von Schott u. Gen. hergestellte, lötbare und vakuumdichte Glasscheibendurchführung, in welche auch die Stromdurchführungsschraube eingelötet werden konnte.

Am Kopf war weiter ein Hochdruckhahn mit Nadelventil von der Firma Hofer angeschlossen. Die Dichtung erfolgte Metall auf Metall unter Verzicht auf eine Zwischendichtung und hat sich bestens bewährt. Der Hahn hatte eine Öffnung bis zu 2 mm.

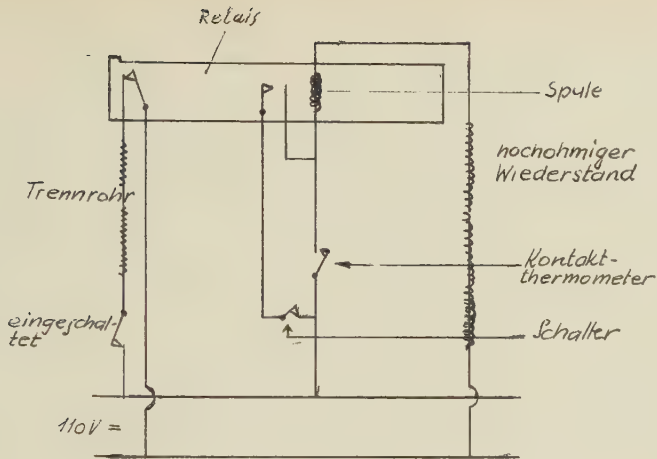
Um ein Schwingen des Heizdrahtes zu vermeiden, führten wir den Strom mit 110 Volt Gleichspannung zu. Der Ausdehnung des Heizdrahtes beim Erhitzen trugen wir Rechnung, indem wir an einen in Quecksilber eintauchenden Kupferstift ein Gewicht hängten. Die Zentrierung des Drahtes war durch eine 2,5 cm lange Führung des Stiftes sichergestellt. Das Trennrohr umgaben wir mit einem Wassermantel und kühlten es mit Leitungswasser. Mit dem Trennrohr war durch einen Konvektionskreis der 20 l fassende, zylinderförmige Vorratsbehälter verbunden. Durch eine elektrische Heizung um die Steigleitung zum Vorratsbehälter konnte ein starker Konvektionsstrom erreicht werden, so dass am vorratsbehälterseitigen Ende immer Ausgangskonzentration vorhanden war. Mit Hilfe eines Reduzierventils konnten wir Proben zur Bestimmung und Kontrolle der Ausgangskonzentration abzapfen. Zwei Hähne schlossen das Trennrohr vom Konvektionskreis ab.

Die ganze Anlage hielt einen Druck von 5 atü aus. Um ein Durchbrennen der Heizung zu vermeiden, war in den Kühlmantel ein Kontaktthermometer eingebaut. Ein Relais schaltete bei Überscheidung einer bestimmten Temperatur den Heizstrom ab und zwar so, dass bei fallender Kühlwassertemperatur derselbe nicht mehr eingeschaltet wurde (s. Skizze). Erst durch Öffnen des Schalters war eine Inbetriebnahme des Trennrohres wieder möglich.

# Trennrohr A







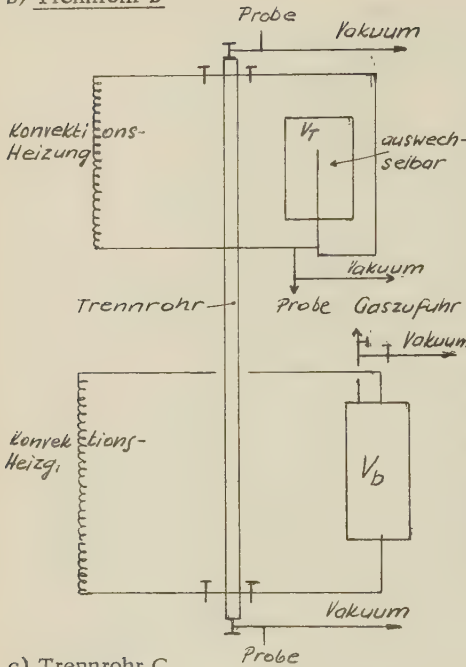
Das Trennrohrvolumen betrug 285,2 ccm, das schädliche Volumen des unteren Anschlusses, das von den Hähnen und dem Quecksilber begrenzt ist, 26,6 ccm. Dieses kann aber bei unseren Transportmessungen, wie bereits Busen (6) zeigte, berücksichtigt werden; während bei Messungen von  $T_t$  das schädliche Volumen sowieso keine Rolle spielt.

Die mittlere Temperatur im Trennrohr ergab  $143^{\circ}\text{C}$ . Daraus liess sich die Temperaturdifferenz zwischen heisser und kalter Wand zu  $\Delta T = 725^{\circ}\text{C}$  bestimmen. Die Werte wurden aus wiederholten Druckmessungen gewonnen. Dieselben Versuche machten wir auch bei verschiedenen Gaszusammensetzungen. Es konnte aber ausser den gewöhnlichen Fehlern keine Veränderung der Temperatur mit der Zusammensetzung festgestellt werden.

Zum Schluss dieses Abschnittes bringen wir noch einmal die wichtigsten Trennrohrdaten:

- $l$  = 300 cm wirksame Trennlänge
- $R_a$  = 0,55 cm innerer Radius des Rohres
- $R_i$  = 0,02 cm Radius des Heizdrahtes
- $\Delta x$  = 0,53 cm Abstand zwischen heisser und kalter Wand
- $V_{Tr}$  = 311,8 ccm Volumen des Trennraumes
- $V_b$  = 19 600 ccm Volumen des Vorratsbehälters
- $T_{heiss}$  =  $743^{\circ}\text{C}$  Temperatur des Heizdrahtes
- $T_{kalt}$  =  $288^{\circ}\text{K}$  Temperatur der kalten Wand
- $T$  =  $143^{\circ}\text{C} = 416^{\circ}\text{K}$  mittlere Temperatur des Trennrohres
- $\Delta T$  =  $725^{\circ}\text{C}$  Temperaturdifferenz zwischen heisser und kalter Wand
- $g$  =  $981 \text{ cm sec}^{-2}$  Erdbeschleunigung
- $\gamma$  = Molenbruch

b) Trennrohr B

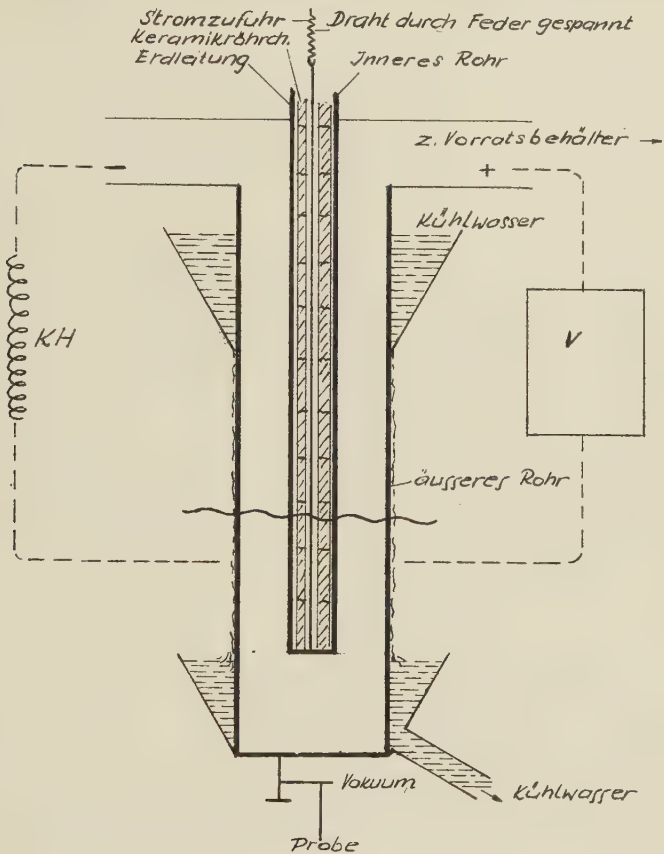


Für einige Versuche sollte die eine Komponente an dem dem Vorratsbehälter entgegengesetzten Ende in einen zweiten Vorratsbehälter angereichert werden. Zweckmäßigerweise war dann das obere Ende mit einem weiteren Konvektionskreis verbunden, der zum Vorratsbehälter  $V_{top}$  führte. In den Trennrohrkopf bauten wir ein kleines Zwischenstück ein, so dass der neue Kreis angeschlossen werden konnte. Alle anderen Daten bleiben dieselben wie beim Trennrohr A. Der Vorratsbehälter  $V_{top}$  ist mit einem Schliff versehen und kann ausgewechselt werden.  $V_{top}$  betrug 1 und 2 Liter, der Konvektionskreis 154 ccm.

c) Trennrohr C

Zur Untersuchung von Neonisotopen wurde mit einem 13 m langen Trennrohr, das aus zwei konzentrisch angeordneten Messingrohren hergestellt war, gearbeitet. Die Heizung erfolgte durch einen im Innern des Heizrohres gespannten, eisenfreien Chromnickeldraht von 0,65 mm Durchmesser, welchen Keramikröhrchen gegenüber der Metallwandung isolierten. Am unteren Ende war der Draht mit dem Heizrohr fest verlötet und das Trennrohr diente als Erdleitung. Oben war der Draht mit Hilfe einer Feder gespannt, wodurch die Ausdehnung desselben ihre Berücksichtigung fand. Um die nötige Stromstärke zu erreichen, musste mit 380 V Drehstrom gearbeitet werden. Der äussere Radius des inneren Heizrohres betrug  $R_i = 3$  mm, der innere Radius des äusseren Rohres dagegen  $R_a = 9$  mm. Die Kühlung erfolgte durch reichliche Berieselung des äusseren Rohres mit Leitungswasser. Das Volumen des Trennrohres mass  $V_{Tr} = \pi \cdot l(R_a^2 - R_i^2) = 2640$  ccm. Um am vorratsbehälterseitigen Ende wieder Ausgangskonzentration zu haben, war das Trennrohr durch einen Konvektionskreis mit einem 20 l fassenden Vorratsbehälter verbunden. Das Trennrohr konnte durch Hähne vom Kreis abgeschlossen werden. Die Zentrierung des inneren Rohres erfolgte durch Dreibeine. Die mittlere Temperatur im Trennrohr konnte aus Druckmessungen aufgrund der Gasgleichung  $p = p_0 (1 + \alpha T)$  ermittelt werden. Sie ergab sich bei einer Stromstärke

von 4,3 A zu  $69,5^{\circ}\text{C}$ . Aus dieser mittleren Temperatur können wir nun nach Suntheimer (5) die Temperatur der heissen Wand zu  $162,5^{\circ}\text{C}$  bestimmen.



Zum Schluss bringen wir nochmals die wichtigsten Daten von Trennröhr C:

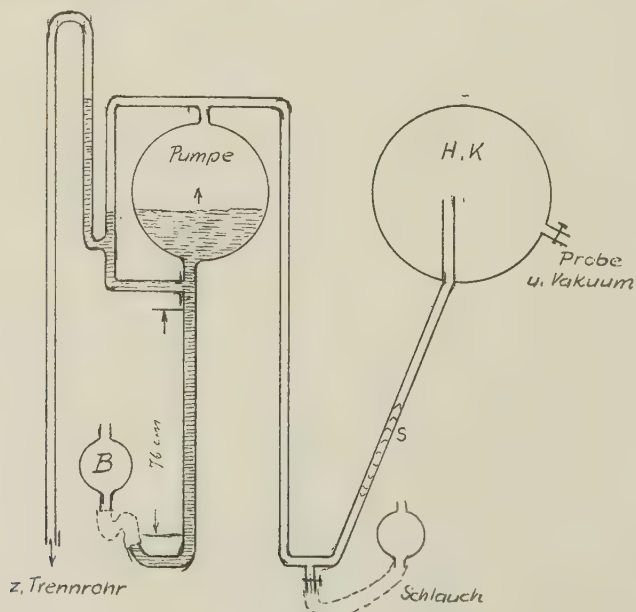
|                    |     |                          |
|--------------------|-----|--------------------------|
| $l$                | $=$ | 1 300 cm                 |
| $V_{\text{Tr}}$    | $=$ | 2 640 ccm                |
| $R_i$              | $=$ | 3 mm                     |
| $R_a$              | $=$ | 9 mm                     |
| $V_b$              | $=$ | 20 Liter Vorratsbehälter |
| $T_{\text{heiss}}$ | $=$ | $162,5^{\circ}\text{C}$  |
| $T_{\text{kalt}}$  | $=$ | $293^{\circ}\text{K}$    |
| $\Delta T$         | $=$ | $142,5^{\circ}\text{C}$  |
| $T$                | $=$ | $342,5^{\circ}\text{K}$  |

## 2. Homogenisierungseinrichtung zu Trennrohr A und C

### a) Zu Trennrohr A

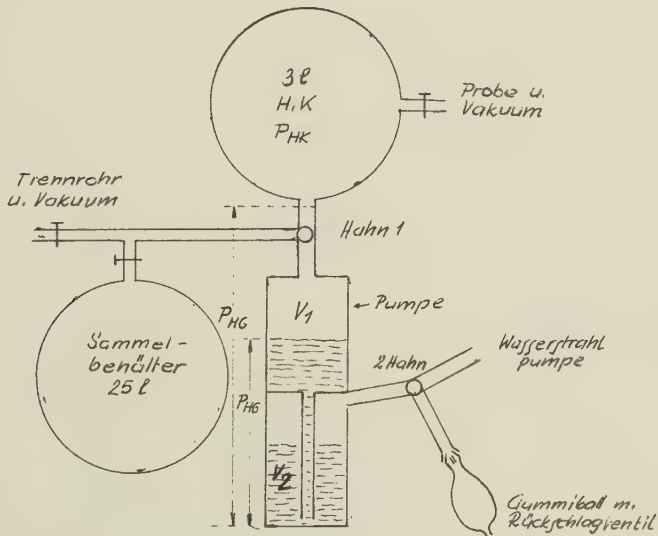
Zur experimentellen Bestimmung des Transportes  $\tau_A$  muss die mittlere Konzentration des angereicherten Gases bekannt sein. Dies hat zur Folge, dass der Trennrohrinhalt durchmischt werden muss. Die Vorrichtung, die diesen Zweck erfüllt, nennen wir Homogenisierungseinrichtung. Im einfachsten Fall wird das Gas in einen Rundkolben gepumpt, wo es sich unmittelbar beim Einströmen homogenisiert. Die wesentlichen Unterschiede bestehen in der Ausführung der hierzu verwendeten Töplerpumpen.

Beim Trennrohr A wurde eine Töplerpumpe folgender Bauart (s. Skizze) an das Trennrohr angeschlossen. Durch Senken und Heben der Niveaubirne B wird Gas in den Homogenisierungskolben (H. K.) gepresst. Als Abschluss des H. K. dient die Quecksilbersäule im Schenkel S. Durch Füllen von S kann man am Schluss des Versuches das Gas quantitativ in den H. K. bringen. Bei kleinen Konzentrationen musste die Probe verdichtet werden. Zu diesem Zweck wurde bei der Gaswaage eine weitere Töplerpumpe angeblasen. Da durch alle Hochvakuumschläuche etwas Luft diffundiert, ist es zweckmässig bei dieser Art von Pumpen das Glasrohr unten abzubiegen, so dass der äussere Luftdruck auf dem Glasrohr und nicht auf dem Schlauch lastet.



## b) Zu Trennrohr C

Bei der Homogenisierung des Inhaltes vom Neontrennrohr mit  $V_{Ti} = 2640 \text{ ccm}$  war die oben angegebene Konstruktion nicht sinnvoll. Erstens hätte diese Pumpe, um überhaupt zum Ziele zu gelangen, sehr gross gemacht werden müssen, was, wegen der grossen Dichte des Quecksilbers unmöglich war. Zweitens hätte das Gas das Quecksilber beim Rückhub, wo ja die Pumpe unter Vakuum steht, in unübersichtlicher Weise in diese Pumpe geschleudert, was wiederum bei einer Glasapparatur eine grosse Gefahr mit sich gebracht hätte. Wir wählten deshalb für das Trennrohr C folgende Konstruktion: Im Betrieb wird das Quecksilber mit der Wasserstrahlpumpe nach  $V_2$  gesaugt. Um  $V_1$  unter Vakuum zu bringen, muss soviel Quecksilber in  $V_1$  sein, dass der Partialdruck des Wasserdampfes durch das Quecksilber überwunden wird. Dimensioniert man den H. K. etwas grösser als das Volumen des Trennrohres, (das Gasvolumen des Trennrohres beträgt ja im Betrieb keine 2640 ccm, da es unter erhöhter Temperatur steht) so drückt der Aussendruck der Luft das Quecksilber und damit das Gas durch den Hahn 1. Falls der Aussendruck nicht mehr ganz ausreicht, kann mit einem Gummiball ein Überdruck in  $V_2$  gepumpt werden. Will man ohne Ball arbeiten, so muss  $p_{HK} = p_{\text{Aussenluft}} - p_{Hg}$  sein. Damit das Neon nicht verloren geht, wird es am Schluss des Versuches wieder von dem H. K. in den Sammelbehälter gepumpt. Das Volumen des H. K. enthält 3l.



### 3. Analysiermethoden

#### a) Analysenapparat

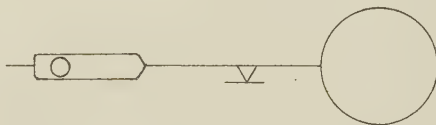
Bei den Versuchen mit Ar - O<sub>2</sub> Gemischen konnte O<sub>2</sub> durch Verbrennen mit H<sub>2</sub> bestimmt werden.

Zunächst wird der Druck des Gemisches in einem genau definierten Volumen bestimmt. Dann wird H<sub>2</sub> hinzugelassen und der neue Druck P<sub>2</sub> abgelesen. Nach der Verbrennung entsteht der Druck P<sub>3</sub>, und es ergibt sich, wenn man noch den Partialdruck des Wassers bei 0°C von 4,6 mm berücksichtigt (Busen (6)):

$$\frac{P_2 - P_3 + P_{H_2O}}{3 P_1} \cdot 100 = O_2\%$$

#### b) Gaswaage

Die Gaswaage beruht auf dem Prinzip des Auftriebs. Sie besteht aus Quarzglas, Auftriebskugel und Gegengewicht haben wegen möglicher Gasabsorption am Glas gleiche Oberflächen. Es gilt die ideale Gasgleichung  $p V = n R T$



|        |                    |
|--------|--------------------|
| $\rho$ | = Dichte           |
| $R$    | = Gaskonstante     |
| $M$    | = Molekulargewicht |
| $p$    | = Druck            |

Aus der idealen Gasgleichung folgt

$$\frac{n}{V} M = \rho \quad \text{und} \quad p = \frac{\rho R T}{M}$$

damit wird

$$\rho_1 = \rho_2 = \frac{p_1 M_1}{R T} = \frac{p_2 M_2}{R T}$$

und bei gleicher Temperatur

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_2}{M_1}$$

Die Messung mit der Waage kann also auf eine Druckmessung zurückgeführt werden. Die Druckdifferenz (Vakuum gegen Druck Gaswaage) wird mit einem Katethometer auf 0,01 mm abgelesen. Die Waage eignet sich nur zu Vergleichsmessungen. Als Vergleichsgas dient gereinigte und getrocknete Luft.

Wir erhalten dann für das unbekannte Gas das Molekulargewicht:

$$M_2 = \frac{P_{1\text{Luft}} M_{1\text{Luft}}}{P_2}$$

Aus dem so bestimmten Molekulargewicht können nun die Prozentzahlen für das bei uns in Frage kommende Ar-N<sub>2</sub> Gemisch errechnet werden.

$$(100-x)\% M_{\text{Ar}} + x\% M_{\text{N}_2} = 100\% M_2$$

$$x\% \text{ N}_2 = \frac{100\% (M_2 - M_{\text{Ar}})}{M_{\text{N}_2} - M_{\text{Ar}}}$$

#### 4. Bestimmung der Zähigkeit von Gasgemischen

Bei der Bestimmung von  $\alpha$  geht in die Transportgleichung die Zähigkeit von Gasgemischen ein. Nach Hirschfelder (7) kann die Zähigkeit in folgender Weise berechnet werden:

In erster Näherung ist die Zähigkeit eines reinen Gases gegeben durch

$$[\eta]_1 \cdot 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega(2,2)^x (T^*)}$$

Darin und im folgenden ist

|                      |   |                                                                                        |
|----------------------|---|----------------------------------------------------------------------------------------|
| $\eta$               | = | Zähigkeit in Poise                                                                     |
| $T$                  | = | Temperatur in °K                                                                       |
| $T^*$                | = | reduzierte Temperatur = $\frac{k T}{\varepsilon}$                                      |
| $M$                  | = | Molekulargewicht                                                                       |
| $\sigma$             | = | Stossparameter in Å                                                                    |
| $\varepsilon/k$      | = | Potentialparameter                                                                     |
| $\gamma_1, \gamma_2$ | = | Molenbruch der Komponente 1 bzw. 2                                                     |
| $\Omega$             | = | Stossintegral                                                                          |
| $A_{12}^*$           | = | Funktion von $\frac{k T}{\varepsilon}$ definiert $\frac{\Omega(2,2)^x}{\Omega(1,1)^x}$ |

Für die Zähigkeit eines binären Gasgemisches gilt

$$[\eta_{12}] \cdot 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{\frac{2 M_1 M_2 T / (M_1 + M_2)}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)} (T_{12})^*}}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)} (T_{12})^*}$$

Schreiben wir nun die Zähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf, so erhalten wir

$$\frac{1}{[\eta_{\text{mix}}]} = \frac{X_\eta + Y_\eta}{\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2 + \gamma_2^2 + Z_\eta}$$

Die Ausdrücke  $X_\eta$ ,  $Y_\eta$ ,  $Z_\eta$  können in Abhängigkeit von der Masse und Zähigkeit dargestellt werden. Im Einzelnen erhalten wir

$$X_\eta = \frac{\gamma_1^2}{[\eta_1]_1} + \frac{2\gamma_1\gamma_2}{[\eta_{12}]} + \frac{\gamma_2^2}{[\eta_1]_2}$$

$$Y_\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left[ \frac{\gamma_1^2}{\eta_1} \left( \frac{M_1}{M_2} \right) + \frac{2\gamma_1\gamma_2}{\eta_{12}} \left( \frac{(M_1+M_2)^2}{4 M_1 M_2} \right) \left( \frac{(\eta_{12})^2}{\eta_1 \eta_2} \right) + \frac{\gamma_2^2}{\eta_2} \left( \frac{M_2}{M_1} \right) \right]$$

$$Z_\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left[ \gamma_1^2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right) + 2\gamma_1\gamma_2 \left\{ \left( \frac{(M_1+M_2)^2}{4 M_1 M_2} \right) \left( \frac{\eta_{12}}{\eta_1} + \frac{\eta_{12}}{\eta_2} \right) - 1 \right\} + \gamma_2^2 \left( \frac{M_2}{M_1} \right) \right]$$

Die verschiedenen Werte finden wir bei Hirschfelder tabelliert bzw. die mögliche Berechnung angegeben:

Tabelle 1

|                      | $\varepsilon/k$ | $T^*$ | $\sigma$ | $\sigma^2$ | $\Omega^{(2,2)}$ | $\Omega^{(1,1)}$ | $A^*$ | $B^*$ | $C^*$  |
|----------------------|-----------------|-------|----------|------------|------------------|------------------|-------|-------|--------|
| Argon                | 124             | 3,355 | 3,418    | 11,682     | 1,01             |                  | 1,096 | 1,097 | 0,916  |
| O <sub>2</sub>       | 113             | 3,681 | 3,433    | 11,785     | 0,9882           |                  | 1,097 | 1,096 | 0,92   |
| Argon-O <sub>2</sub> | 118             | 3,525 | 3,426    | 11,737     |                  | 0,9105           | 1,097 | 1,096 | 0,9185 |
| N <sub>2</sub>       | 91,5            | 4,585 | 3,681    | 13,549     | 0,9442           |                  | 1,099 | 1,092 | 0,9285 |
| Argon-N <sub>2</sub> | 106             | 3,925 | 3,550    | 12,602     | 0,975            | 0,8875           | 1,097 | 1,093 | 0,923  |
| Neon                 | 35,7            | 9,6   | 2,789    | 7,7785     | 8,3              |                  | 1,164 | 1,092 | 0,9443 |

Die Neonwerte gelten für eine mittlere Temperatur von  $69,5^{\circ}\text{C}$ , während alle anderen Werte in obiger Tabelle für eine mittlere Temperatur von  $143^{\circ}\text{C}$  bestimmt wurden.

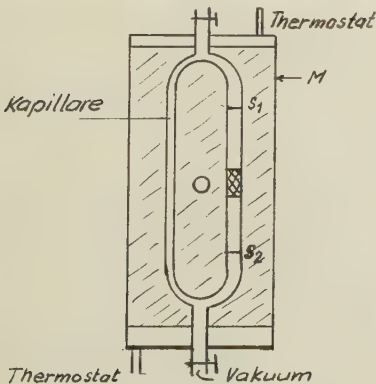
Im Anschluss an diese Tabelle bringen wir die so nach Hirschfelder für die Zähigkeit berechnete Formel, welche jetzt nur noch von der Konzentration abhängt.  $\gamma_1$  ist der Molenbruch des Argons,  $\gamma_2$  der Molenbruch des Sauerstoffes. Für eine mittlere Temperatur von  $143^{\circ}\text{C}$  wird für ein Ar-O<sub>2</sub> Gemisch

$$\eta_{\text{mix}} \cdot 10^7 = \frac{18760 \gamma_1^2 + 33440 \gamma_1 \gamma_2 + 15260 \gamma_2^2}{6,32 \gamma_1^2 + 11,85 \gamma_1 \gamma_2 + 5,675 \gamma_2^2}$$

Bei einem Ar-N<sub>2</sub> Gemisch wird bei der gleichen Temperatur, wenn jetzt mit  $\gamma_2$  der Molenbruch des N<sub>2</sub> bezeichnet wird

$$\eta_{12 \text{ mix}} \cdot 10^7 = \frac{19440 \gamma_1^2 + 33200 \gamma_1 \gamma_2 + 14620 \gamma_2^2}{6,59 \gamma_1^2 + 12,95 \gamma_1 \gamma_2 + 6,25 \gamma_2^2}$$

Hirschfelder gab nun ein tabelliertes Beispiel für Ar-N<sub>2</sub> an. Darnach müsste  $\eta$  bei verschiedener prozentualer Zusammensetzung ein Maximum durchlaufen, welches um 50% höher liegt als die schwerere Komponente A. Unsere obigen Berechnungen nach Hirschfelder ergaben dieses Maximum nicht, sondern lieferten einen annähernd linearen Verlauf zwischen den beiden Komponenten. Es lag auch keine zwingende physikalische Notwendigkeit für das Auftreten eines Maximums vor, da sich sowohl Argon als auch N<sub>2</sub> in erster Näherung wie ideale Gase verhalten. Diese Differenz wurde mit einer im Prinzip von Rankine angegebenen Apparatur geklärt. Diese besteht aus einem Kapillarrohr von etwa 80 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 0,2 mm, dessen Enden mit einem weiteren



Glasrohr von 3 mm Durchmesser verbunden sind. Die beiden Rohre sind von einem Glasmantel M umgeben, in den Glycerin aus einem Thermostaten eingeleitet werden kann. Die Temperatur konnte am Eingang und Ausgang abgelesen werden. Die Schwankung zwischen Eingang und Ausgang betrug ungefähr  $5^{\circ}\text{C}$ . Wichtig war deshalb ein rascher Flüssigkeitsumlauf.

Der ganze Apparat war auf ein Brett montiert, welches um eine Horizontale drehbar war. Gleichzeitig konnte daran eine Vakuumanlage angeschlossen werden.

Bringt man einen grösseren Tropfen Quecksilber in das weitere Rohr oberhalb  $S_1$ , so sinkt dieser bei senkrecht stehender Apparatur langsam herab, während das Gas durch die Kapillare von unten nach oben getrieben wird. Die Zeit  $t$ , welche das hochgereinigte Quecksilber braucht, um  $S_1 - S_2$  zu durchfallen, errechnet sich aus dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz:

$$t = \frac{\eta \cdot 8 l v}{\pi r^4 \Delta p}$$

wobei  $r$  = Radius der Kapillare  
 $v$  = Volumen zwischen  $S_2$  und  $S_1$   
 $\Delta p$  = die Druckdifferenz zu beiden Seiten des Tropfens =  $\frac{mg}{q}$   
 $g$  = Erdbeschleunigung  
 $q$  = Querschnitt des weiteren Rohres  
 $t$  = Zeit in Sekunden

Zweckmässigerweise beschränkt man sich, um Fehlerquellen auszuschalten, auf Vergleichsmessungen. Dann folgt aus der obigen Gleichung:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

Als Testgas nahmen wir Luft, da bei dieser  $\eta$  sehr genau für alle Temperaturwerte tabelliert ist. (Landolt-Börnstein) In diesem Fall brauchen nur die Fallzeiten  $t_1$  und  $t_2$  des Quecksilbertropfens bei verschiedenen Gemischen gemessen zu werden. Für jedes Gasgemisch wurde eine Vergleichsmessung mit Luft gemacht. Die Anlage evakuierten wir nach jeder Messung. Zweckmässigerweise bringen wir hier gleich die Messergebnisse:

Tabelle 2

Zähigkeit eines Ar-O<sub>2</sub> Gemisches bei 143°C. Vergleichsgas Luft 2385  $10^{-7}$  Poise

|                                             |        |       |        |        |       |       |
|---------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| % an O <sub>2</sub> in Ar                   | 8, 13  | 20, 8 | 39, 2  | 52, 6  | 66, 4 | 84, 1 |
| Fallzeit des Hg bei Ar-O <sub>2</sub> (sec) | 202, 5 | 204   | 202    | 199    | 194   | 190   |
| Fallzeit des Hg bei Luft (sec)              | 165    | 168   | 169, 5 | 168, 4 | 167   | 165   |
| Zähigkeit des Gemisches ( $10^{-7}$ Poise)  | 2930   | 2900  | 2850   | 2820   | 2770  | 2745  |

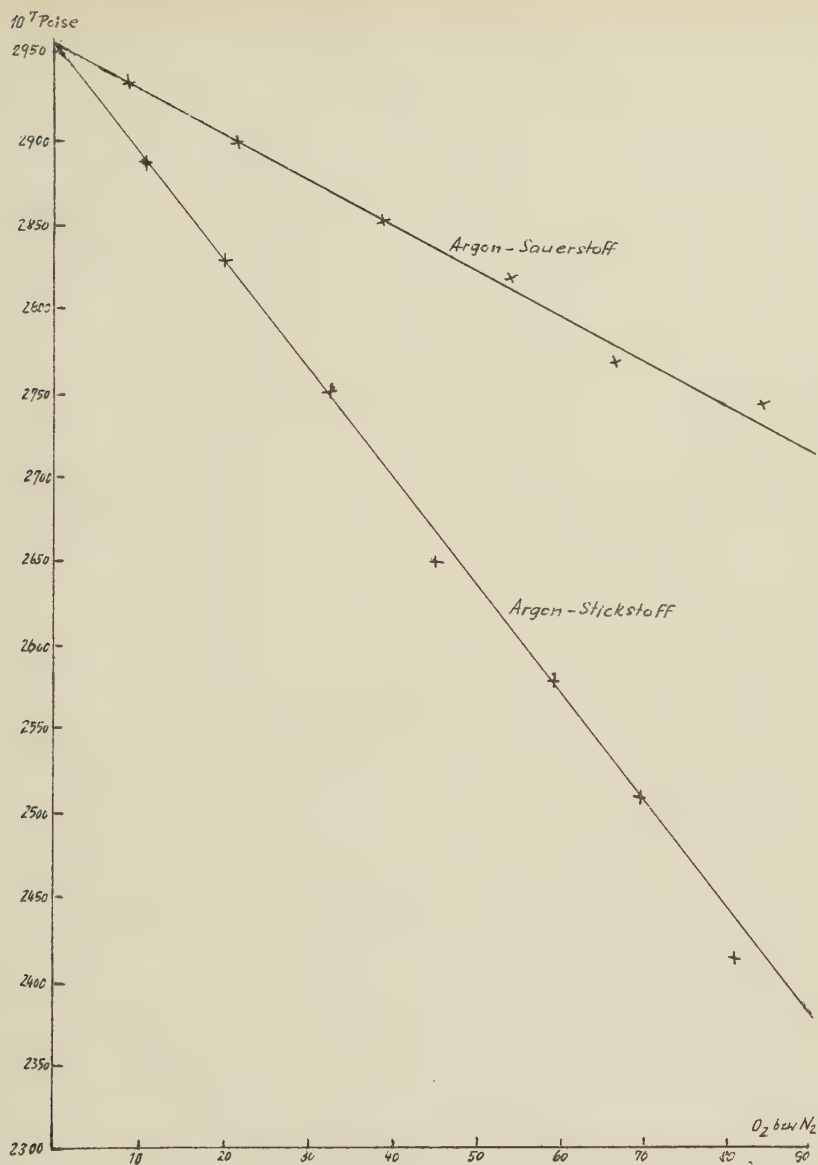


Abb. 1: Zähigkeit eines Ar-O<sub>2</sub> - und Ar-N<sub>2</sub> -Gemisches bei einer Temperatur von 143°C

Ausgezogen: theoretische Kurve nach Hirschfelder  
Kreuze: experimentelle Messpunkte

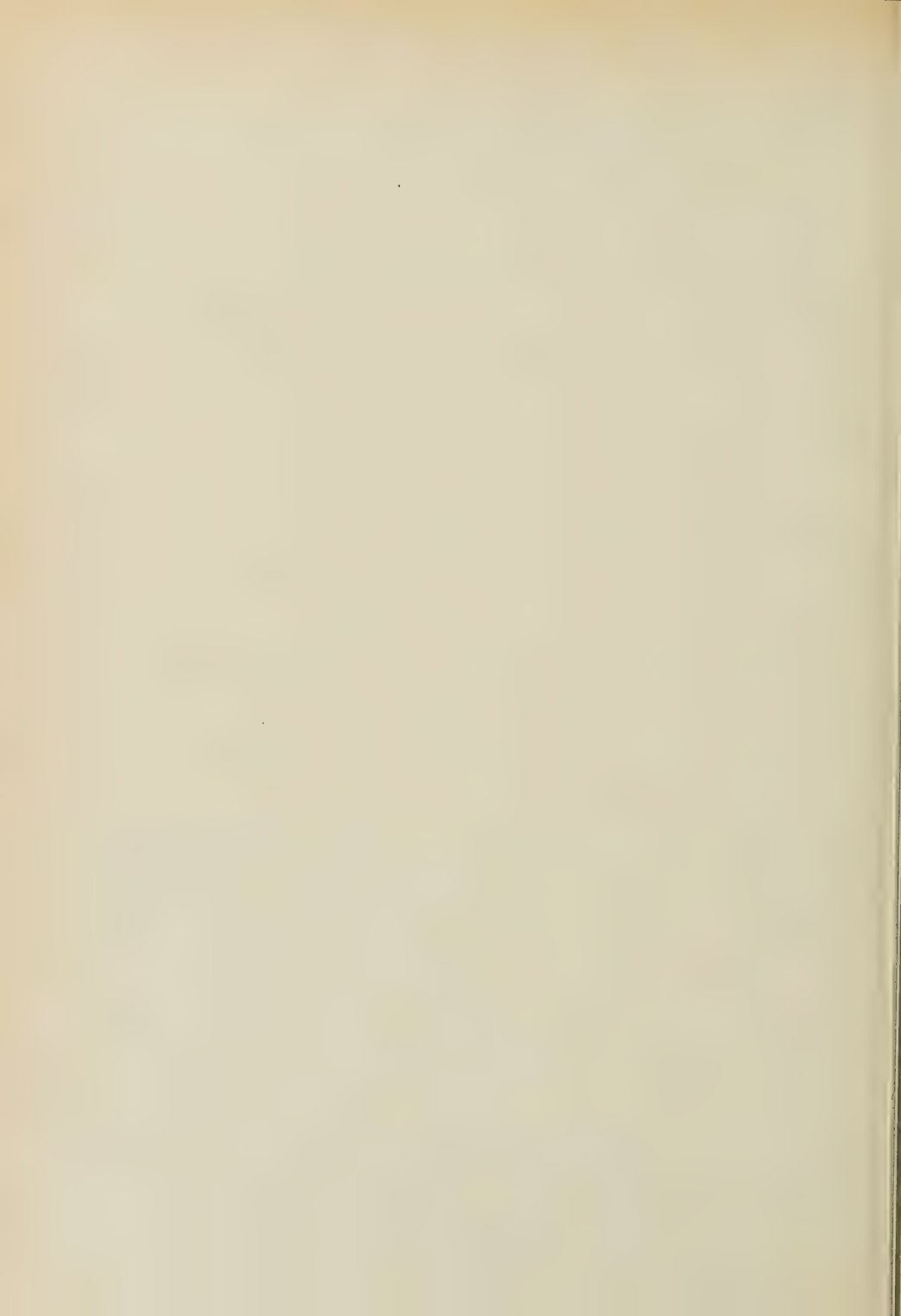


Tabelle 3

Zähigkeit eines Ar-N<sub>2</sub> Gemisches bei 143°C. Vergleichsgas Luft 2385·10<sup>-7</sup> Poise

| % an N <sub>2</sub> in Ar                        | 10    | 20,1 | 33,15 | 45,1 | 59,5  | 69,4  | 81,8  |
|--------------------------------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| Fallzeit des Hg bei Ar-N <sub>2</sub> (sec)      | 197   | 194  | 189   | 183  | 173   | 171   | 165,5 |
| Fallzeit des Hg bei Luft (sec)                   | 162,8 | 163  | 163,5 | 165  | 159,5 | 162,5 | 164   |
| Zähigkeit des Gemisches 10 <sup>-7</sup> (Poise) | 2890  | 2835 | 2755  | 2650 | 2585  | 2510  | 2410  |

Vergleichen wir die obigen experimentellen Werte mit den berechneten Werten, welche in Abb. 1 durch die ausgezogene Kurve dargestellt sind, so sieht man die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Abschliessend kann also festgestellt werden, dass Hirschfelder in seinem Beispiel für das Ar-N<sub>2</sub> Gemisch ein Rechenfehler unterlaufen sein muss.

#### IV. Messergebnisse und Diskussion

##### 1. Endanreicherung und Konzentrationsverlauf im Trennrohr

Unser Trennrohr A war so gebaut, dass nur oben angereichert werden konnte. Bei den Ar-O<sub>2</sub>, sowie Ar-N<sub>2</sub> Gemischen war dies der Fall, da wir jeweils die leichte Komponente angereichert hatten.

Wir wollen hier zunächst die Endkonzentration untersuchen; es wird also an der im Vorratsbehälter ( $\gamma_b$ ) entgegengesetzten Seite ( $\gamma_t$ ) eine Probe entnommen.

Wir haben in Abb. 2 den zeitlichen Verlauf der Endkonzentration bei zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen für Ar-O<sub>2</sub> Gemische in Abhängigkeit von der Zeit bis zur Endeinstellung aufgetragen. Dafür gibt Debye folgende Formel an:

$$\gamma_t = \gamma_b + \gamma_b \cdot \tau_A^* \sqrt{\frac{t}{\pi D(0,1 u^2 + 1)}} \quad (11)$$

Diese Gleichung kann natürlich nur in erster Näherung richtig sein, denn die Endgleichgewichtseinstellung ist in ihr nicht enthalten; diese ist ja von der Länge des Trennrohres abhängig. Hier müsste also  $\gamma_t$  mit der Zeit immer mehr zunehmen. Sie zeigt uns aber richtig, dass die Konzentrationszunahme von der Zeit in erster Näherung eine Parabel ist. Wie wir sofort aus der Formel für die Endeinstellung (Gl. 9) erkennen können, müsste die Konzentrationszunahme einer

Exponentialfunktion gehorchen. Mathematisch ist die zeitliche Bestimmung der Konzentrationszunahme bis zur Endeinstellung nur näherungsweise angebar. Die allererste Näherung einer in eine Reihe entwickelten Exponentialfunktion ist eine Gerade. Diese ist natürlich nur in einem kleinen Zeitintervall richtig. Wir haben eine solche Messung bei einem Ar-O<sub>2</sub> Gemisch mit einer Sauerstoffkonzentration von 0,12% durchgeführt und in Abb. 2a dargestellt.

Eine weitere Näherung ist dann die bereits oben besprochene Formel von Debye.

In Abb. 3 haben wir die Konzentrationsverteilung im Trennrohr bestimmt. Es wurden genau festgelegte Volumenmengen aus dem Trennrohr oben entnommen und so der Konzentrationsgradient hochgezogen. Die Versuchszeit betrug 14 Tage, die Sauerstoffkonzentration in Argon 0,12%. Eine Verunreinigung von Stickstoffspuren, die sich in dem von Linde gelieferten Schweissargon befanden und welche sich natürlich auch anreicherten, überlagerte die Endkonzentration. Die Kurve stimmt mit dem von Dickel gefundenen Verlauf bei einer Staffelanlage überein.

Tabelle 4

Messung der Endkonzentration bei einem Ar-O<sub>2</sub> Gemisch in Abhängigkeit von der Zeit. Abb. 2

Ausgangskonzentration: 2,5% O<sub>2</sub> in Ar

| Anreicherungszeit (Std)           | 1    | 2    | 2,5  | 3    | 4    | 5    | 6    | 8    | 13   | 15   | 18   | 25   |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Endkonzentration O <sub>2</sub> % | 20,6 | 33,6 | 41,2 | 46,8 | 54,0 | 61,4 | 65,8 | 77,3 | 89,2 | 92,3 | 94,5 | 95,0 |

Ausgangskonzentration: 1,4% O<sub>2</sub> in Ar

| Anreicherungszeit (Std)           | 1    | 2     | 3    | 4     | 5     | 7    | 10   | 13   | 15   | 24   | 27   |
|-----------------------------------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Endkonzentration O <sub>2</sub> % | 12,5 | 20,45 | 26,8 | 34,38 | 38,55 | 47,9 | 60,5 | 71,0 | 76,8 | 89,5 | 90,0 |

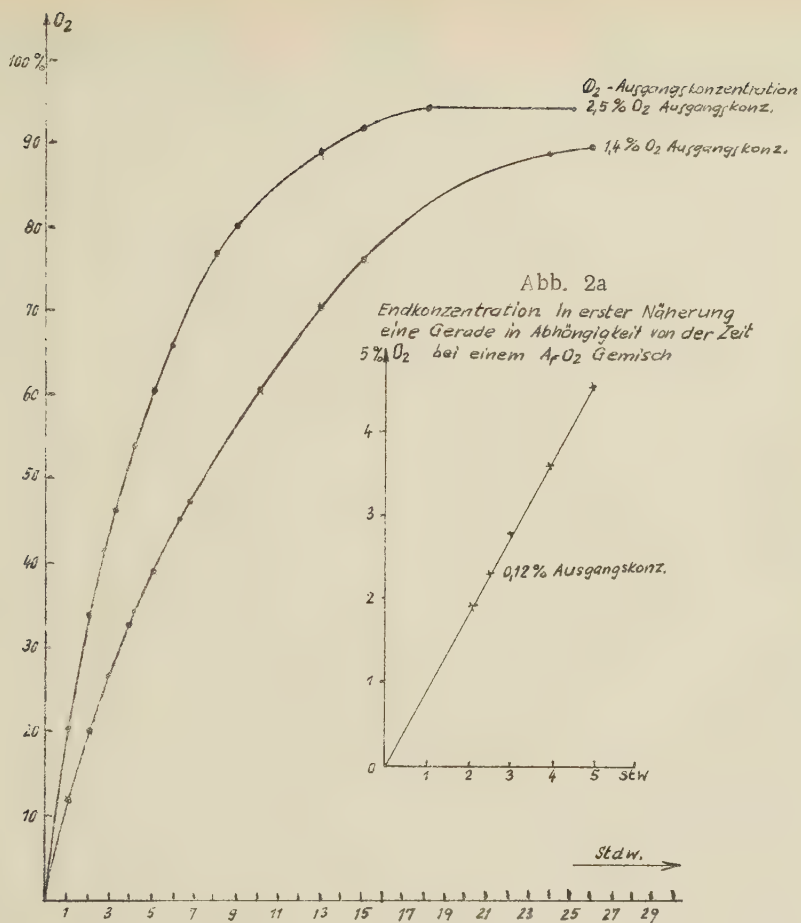
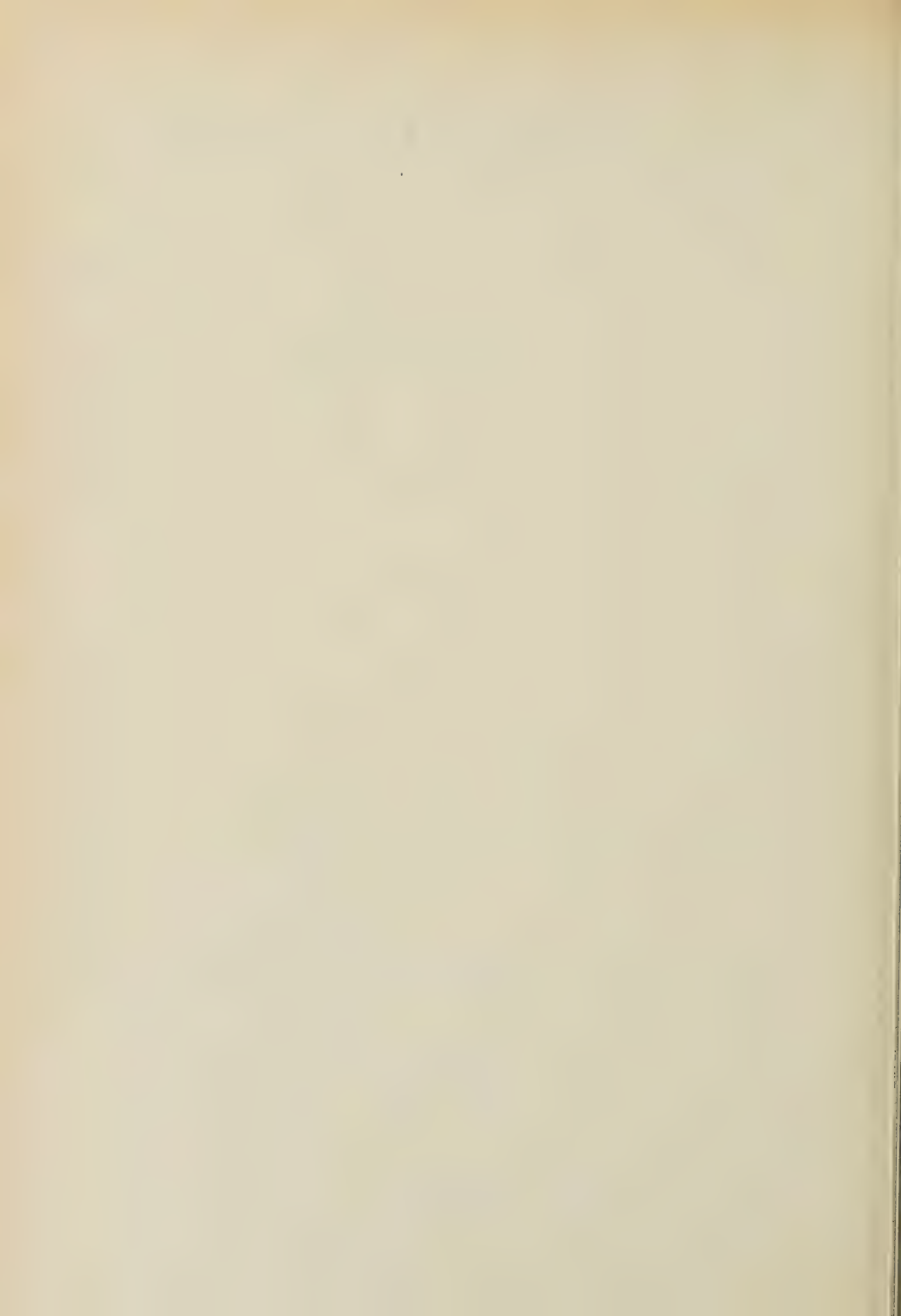


Abb. 2: Endanreicherung im Trennrohr in Abhängigkeit von der Zeit bei Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch 1 Atm.



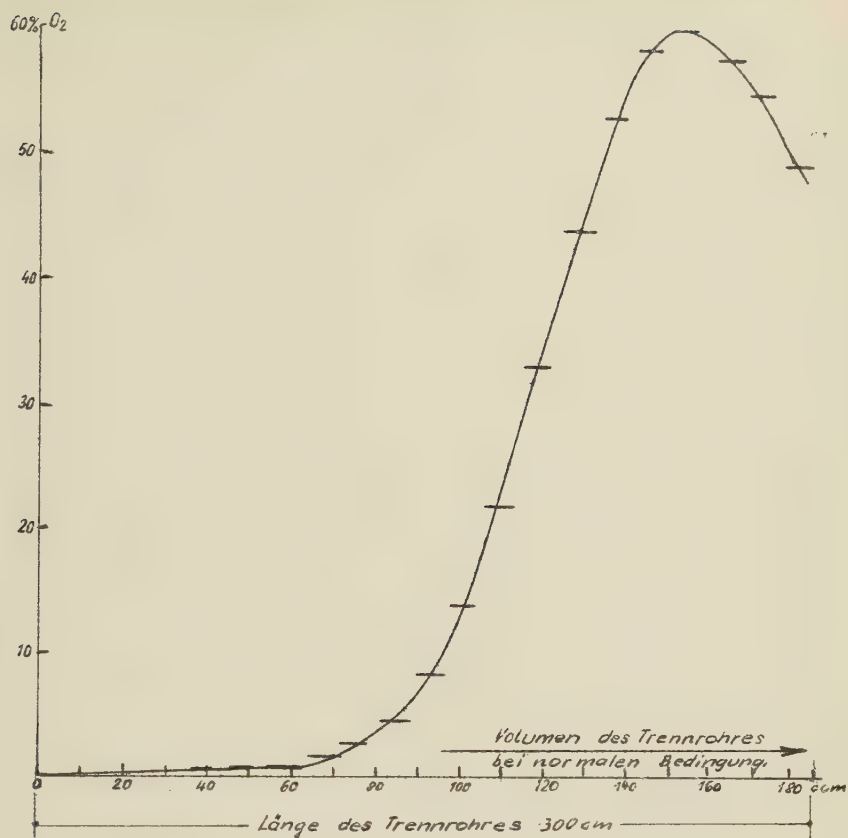


Abb. 3: Ar- $O_2$ -Gemisch 1 Atm. Konzentrationsverteilung im Trennrohr nach 14 Tagen 17 Std., Ausgangskonzentration 0.12%  $O_2$ .

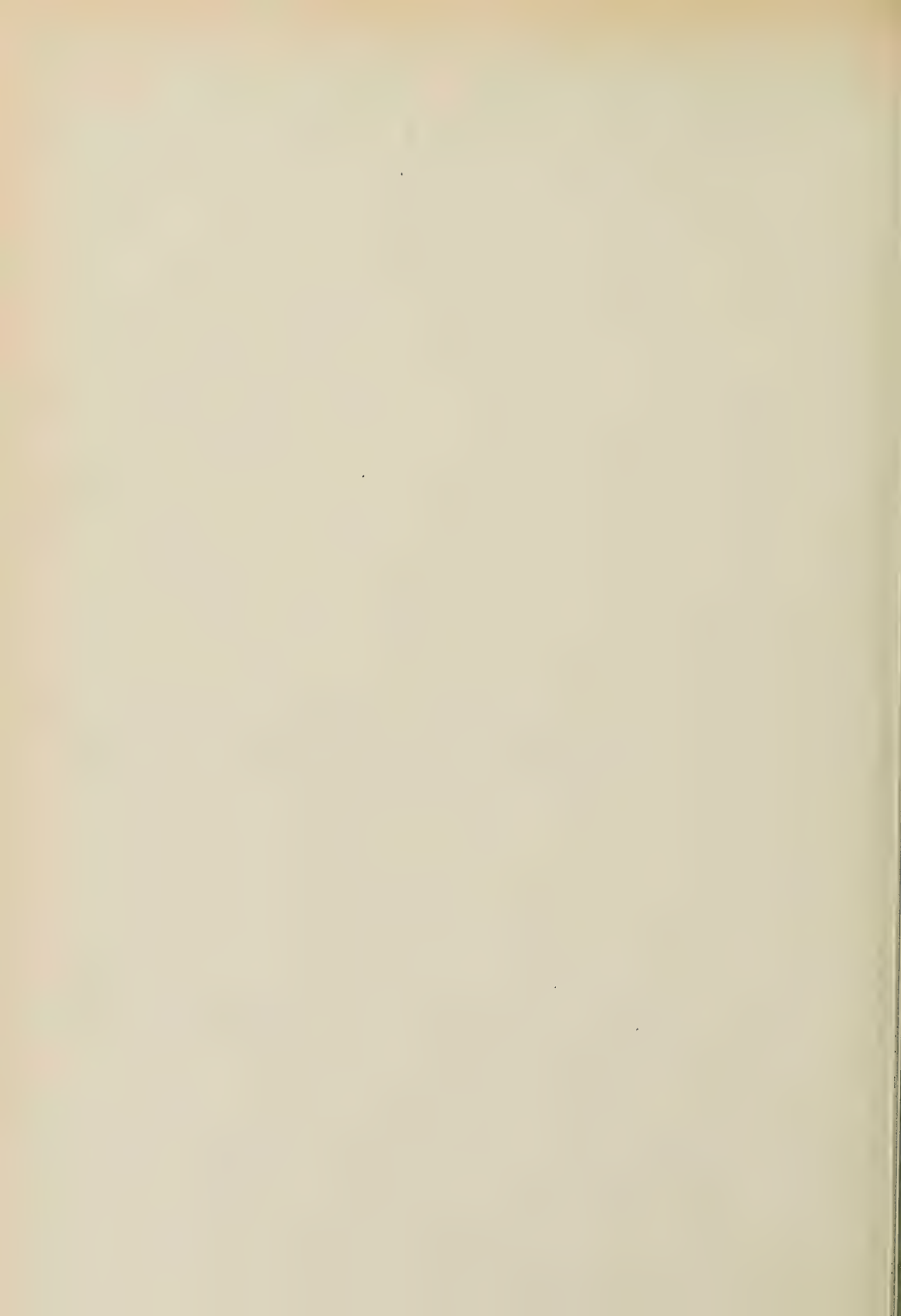


Tabelle 5

Messung der Endkonzentration; in erster Näherung eine Gerade. Abb. 2a

Ausgangskonzentration: 0, 12% O<sub>2</sub> in Ar

|                                  |      |     |      |      |      |
|----------------------------------|------|-----|------|------|------|
| Anreicherungszeit (Std)          | 2    | 2,5 | 3    | 4    | 5    |
| Enkonzentration O <sub>2</sub> % | 1,95 | 2,3 | 2,78 | 3,59 | 4,58 |

Tabelle 6

Konzentrationsverteilung im Trennrohr: Abb. 3

Die Versuche wurden bei einem Ar-O<sub>2</sub> Gemisch nach 14 Tagen 17 Stunden Anreicherungszeit vorgenommen. Das Volumen der Probe bei Normalbedingungen betrug 8,7 ccm, das Trennrohrvolumen unter denselben Bedingungen 186 ccm. Die Bestimmung der Ausgangskonzentration des O<sub>2</sub> ergab 0, 12%.

|                            |      |      |      |      |      |       |      |       |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Entnahme Nr. :             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6     | 7    | 8     | 9    | 10   |
| Konz. des O <sub>2</sub> % | 49,3 | 54,8 | 57,5 | 60,0 | 58,6 | 52,9  | 44,1 | 32,8  | 22,1 | 13,0 |
| Entnahme Nr. :             | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16    | 17   | 18    |      |      |
| Konz. des O <sub>2</sub> % | 8,39 | 4,82 | 2,87 | 1,89 | 1,23 | 0,763 | 0,62 | 0,488 |      |      |

## 2. Homogenisierte quantitative Transportmessungen ohne Entnahme

Nach der allgemeinen Transportmessung ohne Entnahme ( $\sigma = 0$ )

$$\tau = \tau_A - K \frac{d\gamma}{dz} \quad (12)$$

muss, solange  $\frac{d\gamma}{dz}$  vernachlässigbar ist,  $\tau = \tau_A$  sein.

Dies können wir aus dem Konzentrationsverlauf im Trennrohr unmittelbar ansehen. Massgebend für  $\tau_A$  ist ja das Verhalten von  $\frac{d\gamma}{dz}$  am vorratsbehälterseitigen Ende. Da sich aber der Konzentrationsgradient vom entgegengesetzten Ende her aufbaut, wird  $\tau$  solange gleich  $\tau_A$  sein, bis sich  $\frac{d\gamma}{dz}$  am vorratsbehälterseitigen Ende bemerkbar macht. Das transportvermindernde  $\frac{d\gamma}{dz}$  schiebt sich dem vorratsbehälterseitigen Ende zu. Aus diesem Sachverhalt kann weiter der Schluss gezogen werden, dass der Transport, solange  $\frac{d\gamma}{dz}$  noch vom vorratsbehälterseitigen

Ende entfernt ist, ziemlich unempfindlich gegenüber Störungen ist. Die hauptsächlichsten Störungen, wie Erschüttern und Berühren des Trennrohres, verändern  $\frac{d\gamma}{dz}$ . Da dies aber am Vorratsbehälterseitigen Ende vernachlässigbar ist, kann  $\gamma_A$  nicht gestört werden.

Experimentell verwenden wir bei unseren Messungen Trennrohr A, das mit einem Vorratsbehälter verbunden ist, welcher das Ausgangsgas enthält. Das Trennrohr ist an der anderen Seite entweder noch mit einem weiteren Behälter verbunden, oder man reicht einfach in das Trennrohr hinein an. Nach Beendigung des Versuches schliesst man das Trennrohr vom Vorratsbehälter ab. Erst dann schaltet man den Strom aus, homogenisiert den Trennrohrinhalt, sowie evtl. den Behälter und analysiert das Gemisch. Wesentlich ist noch die Bedingung, dass der Vorratsbehälter genügend gross ist, damit die Ausgangskonzentration während des Versuches nicht abnimmt.

Dann ist die in das Trennrohr hinein transportierte Menge

$$\Delta n = \varrho (V_{Tr} + V_T) (\gamma_F - \gamma_0)$$

oder solange  $\gamma_A = \gamma = \text{const}$

$$\Delta n = \gamma_A \cdot t$$

Dabei ist

|            |   |                                                                                      |
|------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $n$        | = | die im Trennrohr befindliche Menge der einen Komponente                              |
| $\gamma_0$ | = | Ausgangskonzentration                                                                |
| $\gamma_F$ | = | homogenisierte Konzentration nach Beendigung des Versuches                           |
| $V_{Tr}$   | = | abgeschlossene Trennrohrvolumen bestehend aus Trennrohrvolumen + schädliches Volumen |
| $V_t$      | = | Volumen des Behälters, wenn in einen solchen hinein angereichert wird                |
| $\varrho$  | = | Dichte des anzureichernden Gases                                                     |
| $V_b$      | = | Volumen des Vorratsbehälters in ccm                                                  |
| $t$        | = | Zeit in Sekunden                                                                     |

Beachten wir, dass die in das Trennrohr und  $V_t$  hinein transportierte Menge aus dem Vorratsbehälter heraus transportiert werden muss, so können wir hierfür die plausible Überlegung anstellen:

$$\varrho V_b \frac{d\gamma}{dt} = -\gamma \quad (13)$$

Das Minuszeichen tritt auf, da aus dem Vorratsbehälter heraus transportiert wird.

Arbeiten wir bei kleinen Ausgangskonzentrationen ( $1 - \gamma \approx 1$ ) und nehmen wir weiter  $\frac{d\gamma}{dz}$  in der Transportgleichung (12) ohne Entnahme in der ersten Arbeitsphase als vernachlässigbar an, so ergibt sich anstatt 13)

$$Q V_b \frac{d\gamma}{dz} = - \tau_A^* \gamma \quad (13a)$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man

$$\gamma = \gamma_o \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{Q V_b} \quad (13b)$$

Der Anreicherungsfaktor einer Komponente ist definiert durch

$$A = \frac{\gamma_F}{\gamma_o} = \frac{n + \Delta n}{n} \quad (14)$$

Die im Vorratsbehälter vorhandene Menge ist dann

$$n = V_b \cdot Q \cdot \gamma_o \quad (14a)$$

Da aus dem Vorratsbehälter heraustransportiert wird, gilt für die Abreicherung, wenn wir Gleichung 13b) und 14) berücksichtigen

$$A = \frac{\gamma_F}{\gamma_o} = \frac{n - \Delta n}{n} = \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{Q V_b}$$

dann folgt

$$\frac{-\Delta n}{n} = \left( \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{Q V_b} \right) - 1$$

und wenn wir Gl. 14a) beachten, ergibt sich

$$-\Delta n = V_b Q \gamma_o \left( \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{Q V_b} \right) - 1 \quad (14b)$$

Nunmehr überlegen wir uns, dass die aus dem Vorratsbehälter heraustransportierte Menge in das Trennrohr +  $V_T$  hineintransportiert werden muss, dann wird

$$+\Delta n = -V_b Q \cdot \gamma_o \left( \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{Q V_b} \right) - 1 \quad (14c)$$

Ziehen wir zur Berechnung nochmals den Anreicherungsfaktor (Gl. 14) für den Transport in das Trennrohr heran, so erhält man, wenn wir beachten, dass die ursprüngliche Menge der einen Komponente im Trennrohr und Vorratsbehälter  $V_t$

$$n = (V_{T_r} + V_t) \cdot \varrho \cdot \gamma_o$$

ist, die folgende Gleichung

$$A = \frac{\gamma_F}{\gamma_o} = \frac{n + \Delta n}{n} = 1 + \frac{\Delta n}{n} = 1 - \frac{V_b}{V_{T_r} + V_t} \left( \left( \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{\varrho V_b} \right) - 1 \right) \quad 15a$$

Nennen wir die mittlere Konzentration nach Beendigung des Versuches  $\gamma_t$ , so lautet obige Formel

$$\gamma_t = \gamma_o - \frac{\gamma_o V_b}{V_{T_r} + V_t} \cdot \left( \left( \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{\varrho V_b} \right) - 1 \right) \quad 15)$$

Diese Gleichung kann unter der Bedingung, wie bereits oben angedeutet, bei sehr grossem Vorratsbehälter in eine Reihe entwickelt werden, und es wird, wenn man nach dem ersten Glied abbricht

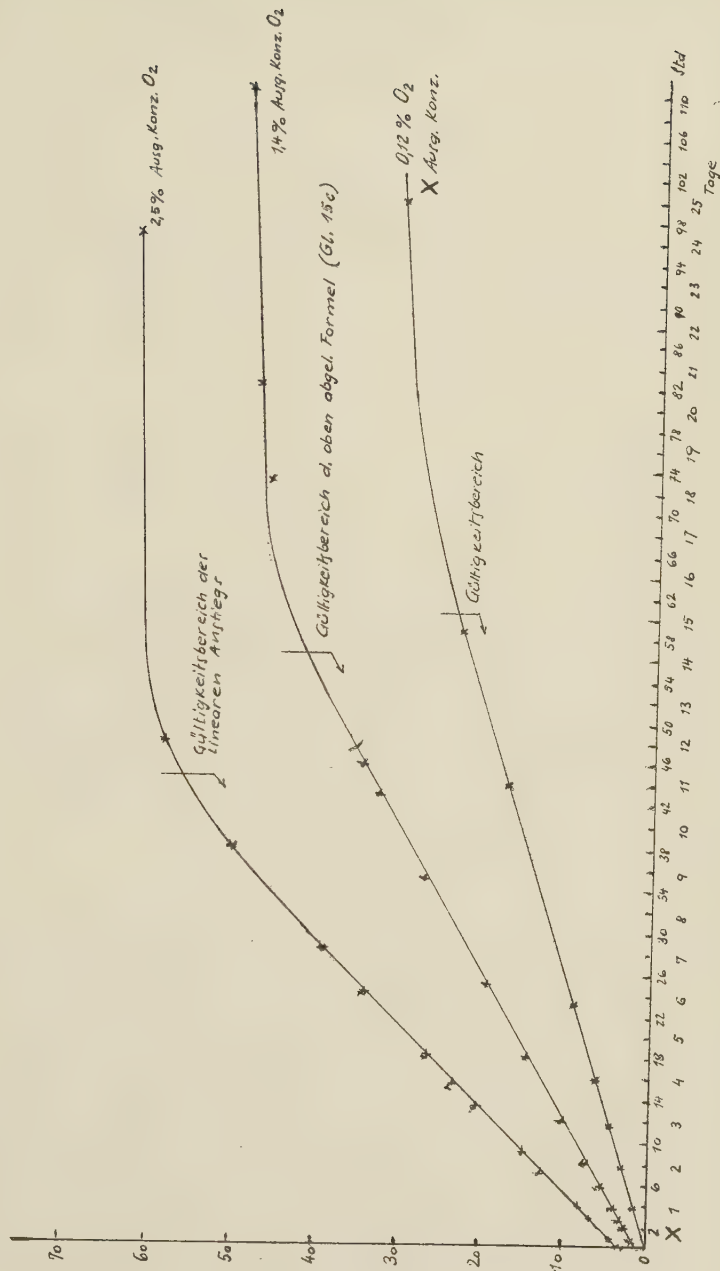
$$\frac{\gamma_F}{\gamma_o} = 1 - \frac{V_b}{V_{T_r} + V_t} \left( 1 - \frac{\tau_A^* \cdot t}{\varrho V_b} \cdot \dots - 1 \right) \quad 15b)$$

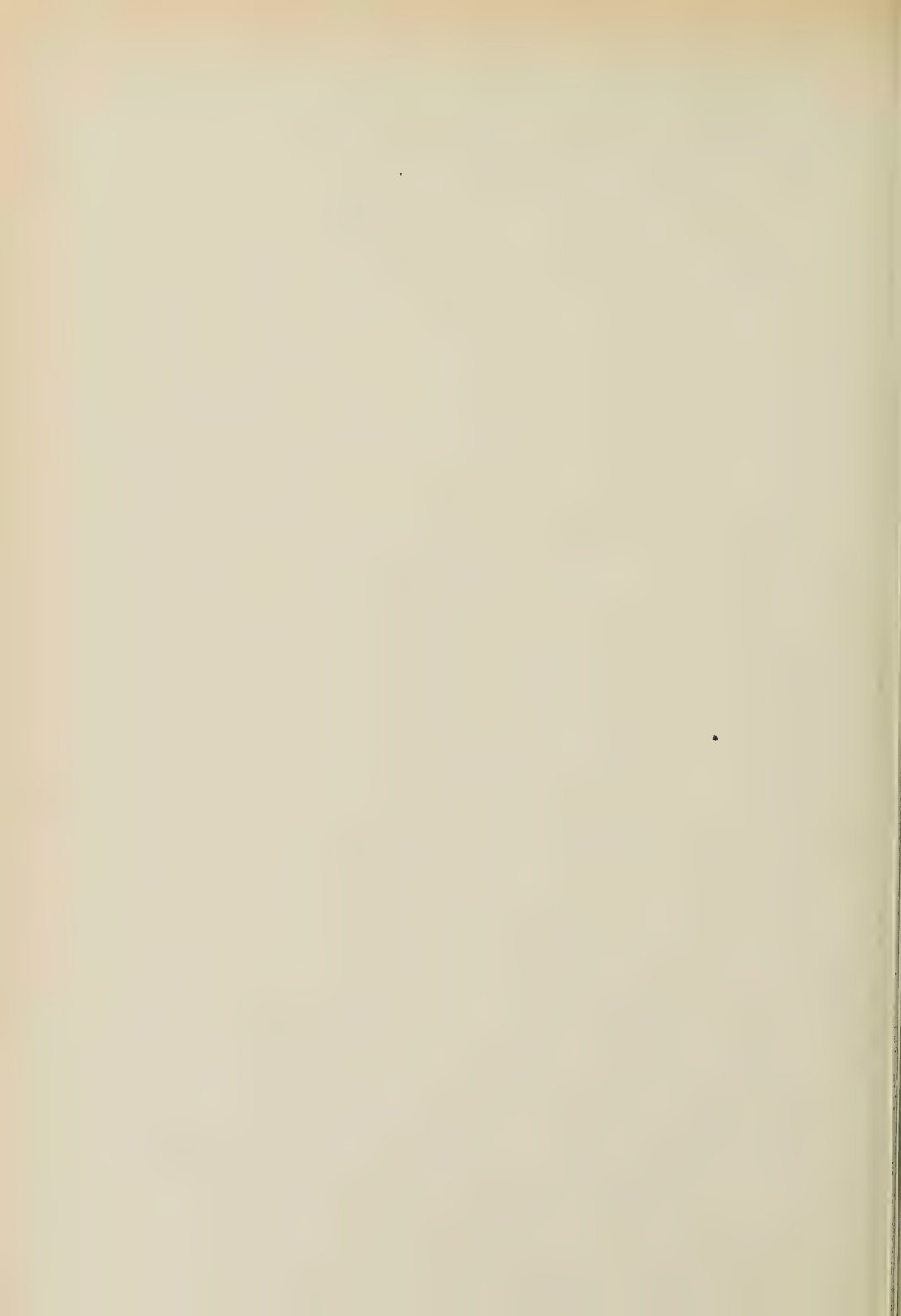
Bezeichnen wir die homogenisierte Konzentration mit  $\gamma_t$ , so lautet die Gleichung nunmehr

$$\gamma_t = \gamma_o + \frac{\tau_A}{\varrho (V_{T_r} + V_t)} \cdot t \quad 15c)$$

Aus dieser Gleichung ist der lineare Anstieg der homogenisierten Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit ersichtlich. Vor allen Dingen kann diese Methode verwendet werden, um Spuren von Gasverunreinigungen zu ermitteln. Damit haben wir die Möglichkeit, nicht mehr analysierbare Konzentrationen durch eine Anreicherung der Analyse wieder zugänglich zu machen. Wir können dann rückwärts graphisch oder rechnerisch mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden die unbekannte Ausgangskonzentration bestimmen. Gerade im Hinblick auf die  $^{14}\text{C}$ -Methode ist dieses Verfahren sowohl hinsichtlich der besseren Altersbestimmung als auch der Ausdehnung auf grössere Zeiträume von Interesse.

Abb. 4: Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch 1 Atm. homogenisierte angereicherte Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit.





Wir haben solche Messungen mit drei verschiedenen kleinen Konzentrationen bei Ar-O<sub>2</sub>-Gemischen bis zur Endkonzentration durchgeführt. Die obige Gleichung stimmt bestens mit den Experimenten überein. Im linearen Teil wird bei einer konstanten Ausgangskonzentration von 0,12% O<sub>2</sub> ein Anreicherungsfaktor, von etwa 200 erreicht. Die Erreichung dieser hohen Werte wird wieder aus dem Konzentrationsverlauf klar, denn um den Konzentrationsgradienten aufzubauen, ist eben nur ein kleines Trennrohrstück erforderlich.

Weiter kann aus diesen Messungen auch die Frage nach der linearen Gültigkeit der obigen Gleichung beantwortet werden. Die Zeit beträgt hierbei ungefähr die Hälfte der Endeinstellungszeit. Ein genauerer Wert kann deshalb nicht angegeben werden, weil die Endeinstellung asymptotisch erreicht wird und daher nicht genau bestimmbar ist.

Grundsätzlich ist es aber auch möglich mit Gleichung (15)

$$\gamma_t = \gamma_o - \gamma_o \left( \frac{V_b}{V_{T_r} + V_t} \right) \cdot \left( \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{\varrho V_b} \right) - 1 \quad (15)$$

zu arbeiten. In diesem Fall braucht die Ausgangskonzentration nicht konstant gehalten zu werden. Dementsprechend verläuft natürlich die Anreicherung nicht mehr linear. Die Diskussion der Gleichung führen wir erst beim Vergleich mit der noch zu besprechenden Endbehältermethode durch. Alle anderen Verfahren wirken sich insofern nachteilig aus, als hier alle Abweichungen zwischen Theorie und Experiment das Ergebnis verfälschen. In Abb. 4 ist die homogenisierte Konzentrationszunahme in Abhängigkeit von der Zeit bei drei verschiedenen Ausgangskonzentrationen dargestellt.

Tabelle 7

Homogenisierte angereicherte Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit

Ausgangskonzentration: 2,5% O<sub>2</sub> in Ar bei 1 Atm.

|                               |      |     |     |       |      |    |    |      |      |
|-------------------------------|------|-----|-----|-------|------|----|----|------|------|
| Anreicherungszeit (Std)       | 1    | 3   | 4   | 7     | 9    | 13 | 15 | 18   | 24   |
| homog. Konz. % O <sub>2</sub> | 4,07 | 6,8 | 7,8 | 13,35 | 15,2 | 21 | 24 | 27,1 | 34,8 |

|                               |    |    |      |      |    |  |  |  |  |
|-------------------------------|----|----|------|------|----|--|--|--|--|
| Anreicherungszeit (Std)       | 28 | 38 | 48   | 71   | 96 |  |  |  |  |
| homog. Konz. % O <sub>2</sub> | 39 | 50 | 58,7 | 59,7 | 63 |  |  |  |  |

Ausgangskonzentration: 1,4% O<sub>2</sub> in Ar bei 1 Atm.

|                               |      |      |      |      |      |      |       |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Anreicherungszeit (Std)       | 1    | 2    | 3    | 4    | 6    | 8    | 12    | 18   |
| homog. Konz. % O <sub>2</sub> | 2,07 | 3,04 | 3,97 | 4,57 | 5,91 | 7,64 | 10,85 | 14,5 |

|                               |       |      |      |       |      |     |  |  |
|-------------------------------|-------|------|------|-------|------|-----|--|--|
| Anreicherungszeit (Std)       | 25    | 35   | 43   | 46    | 73   | 112 |  |  |
| homog. Konz. % O <sub>2</sub> | 19,78 | 27,4 | 33,3 | 35,05 | 46,4 | 50  |  |  |

Ausgangskonzentration: 0,12% O<sub>2</sub> in Ar bei 1 Atm.

|                               |       |       |      |      |     |      |     |       |
|-------------------------------|-------|-------|------|------|-----|------|-----|-------|
| Anreicherungszeit (Std)       | 5     | 10    | 24   | 46   | 69  | 96   | 139 | 263   |
| homog. Konz. % O <sub>2</sub> | 0,523 | 0,525 | 2,13 | 3,23 | 4,5 | 6,25 | 8,9 | 17,65 |

|                               |       |      |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------------|-------|------|--|--|--|--|--|--|
| Anreicherungszeit (Std)       | 353   | 600  |  |  |  |  |  |  |
| homog. Konz. % O <sub>2</sub> | 23,15 | 31,4 |  |  |  |  |  |  |

### 3. Transport ohne Entnahme; Berechnung der homogenisierten Endkonzentration aus der Endkonzentration

Aus der Messung der Endkonzentration und der homogenisierten Endkonzentration lässt sich ein interessanter Zusammenhang feststellen. Die Endkonzentration lautet nach Gleichung 9)

$$q = \exp T_t = \frac{\left(\frac{\bar{y}}{1-\bar{y}}\right)E}{\left(\frac{\bar{y}}{1-\bar{y}}\right)A} \quad 9)$$

Wollen wir nun die homogenisierte Konzentration des Trennrohres nach der End-einstellung berechnen, so definieren wir

$$\bar{q} = \frac{\left(\frac{\bar{y}}{1-\bar{y}}\right)E}{\left(\frac{\bar{y}}{1-\bar{y}}\right)A} \quad 16)$$

wobei  $\bar{y}_E$  die mittlere Konzentration des Trennrohres nach Endeinstellung bedeuten soll. Für  $\bar{q}$  gilt der folgende Ansatz

$$\bar{q} = \frac{1}{l} \int_0^l q \, dl = \frac{1}{l} \int_0^l e^{T_t'} \, dl$$

und mit  $T_t = T'_t \cdot l$

Durch Integration der obigen Gleichung erhält man

$$\bar{q} = \frac{1}{T'_t \cdot l} (e^{T'_t \cdot l} - 1) = \frac{1}{T_t} (e^{T_t} - 1) \quad (17)$$

wenn für  $l = 0$ ,  $\bar{q} = 1$  berücksichtigt wird.

Setzen wir für  $\bar{q}$  und  $q$  die Werte aus Gl. 9) und 16) in die obige Gleichung ein, so ergibt sich

$$\frac{\left(\frac{\bar{\gamma}}{1-\bar{\gamma}}\right)_E}{\left(\frac{\bar{\gamma}}{1-\bar{\gamma}}\right)_A} = \frac{1}{T_t} \left( \frac{\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)_E}{\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)_A} - 1 \right) \quad (18a)$$

oder da zu Beginn des Versuches

$$\left(\frac{\bar{\gamma}}{1-\bar{\gamma}}\right)_A = \left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)_A \quad \text{und} \quad \bar{\gamma}_A = \gamma_A$$

erhalten wir die einfache Formel

$$\left(\frac{\bar{\gamma}}{1-\bar{\gamma}}\right)_E = \frac{1}{T_t} \left[ \left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)_E - \left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)_A \right] \quad (18)$$

Aus den Messungen der Endkonzentration kann also sofort die homogenisierte Endkonzentration berechnet werden. Bei diesen Messungen muss  $\bar{\gamma}_E$  noch insofern korrigiert werden, als bei der Bestimmung von  $\bar{\gamma}_E$  das schädliche Volumen, verursacht durch die Anschlüsse zum Vorratsbehälter, noch berücksichtigt werden muss, welches bei den Transportbestimmungen ja heraus fällt. Das Volumen des Trennrohres beträgt bei uns 186 ccm, wenn es auf Normalbedingungen reduziert wird. In Tabelle 8 bringen wir die experimentell und aufgrund der Gl. 18) gefundenen Werte.

Tabelle 8

Berechnung der homogenisierten Endkonzentration aus der Endkonzentration  
(s. Abb. 2 und 4)

Experimentell

|                                                                    |       |
|--------------------------------------------------------------------|-------|
| Ausgangskonzentration $\gamma_A$                                   | 0,025 |
| Endkonzentration $\gamma_E$                                        | 0,95  |
| hom. Endkonz. $\bar{\gamma}_E$                                     | 0,63  |
| korrig. hom. Endkonz. <sup>x)</sup> $\bar{\gamma}_{E\text{korrr}}$ | 0,74  |

<sup>x)</sup>  
ohne schäd. Volumen

Berechnung nach Gl. 18)

|                                                        |        |
|--------------------------------------------------------|--------|
| Ausgangskonzentration $\gamma_A$                       | 0,025  |
| Endkonzentration $\gamma_E$                            | 0,95   |
| $\ln q = T_t$                                          | 6,63   |
| $(\frac{\bar{\gamma}}{1-\bar{\gamma}})_E$              | 2,865  |
| hom. Endkonzentration $\bar{\gamma}_{E(\text{korrr})}$ | 0,7425 |

Experimentell

|                                                                    |       |
|--------------------------------------------------------------------|-------|
| Ausgangskonzentration $\gamma_A$                                   | 0,014 |
| Endkonzentration $\gamma_E$                                        | 0,90  |
| hom. Endkonz. $\bar{\gamma}_E$                                     | 0,495 |
| korrig. hom. Endkonz. <sup>x)</sup> $\bar{\gamma}_{E\text{korrr}}$ | 0,57  |

<sup>x)</sup>  
ohne schäd. Volumen

Berechnung nach Gl. 18)

|                                                        |       |
|--------------------------------------------------------|-------|
| Ausgangskonzentration $\gamma_a$                       | 0,014 |
| Endkonzentration $\gamma_E$                            | 0,90  |
| $\ln q = T_t$                                          | 6,46  |
| $(\frac{\bar{\gamma}}{1-\bar{\gamma}})_E$              | 1,395 |
| hom. Endkonzentration $\bar{\gamma}_{E(\text{korrr})}$ | 0,58  |

4. Endbehältermethode

Ausser der in Abschnitt 2 abgeleiteten homogenisierten Transportmethode gibt es noch eine zweite Methode, die von einigen Autoren vor allem bei Flüssigkeitstrennungen angewendet wurde.

Da bei dieser Methode das Volumen des Trennrohres, wie unten abgeleitet wird, nicht in die Rechnung eingeht, wollen wir sie Endbehältermethode nennen.

Arbeitet man mit einem Trennrohr ohne Entnahme, so kann man am Anreicherungsende einen Vorratsbehälter anbringen, in welchem sich die anzureichernde Komponente ansammelt. Wünscht man die Aufspaltung eines binären Gemisches in seine Komponenten, so bringen wir an beiden Seiten des Trennrohres Vorratsbehälter an. Aufgrund der Gl. 9) lassen sich hier die erreichbaren Konzentrationen, bzw. der Trennfaktor ermitteln. Von grösserem Interesse ist jedoch

in den meisten Fällen der zeitliche Verlauf der Konzentrationszunahme in dem Vorratsbehälter. Diesen Fall berechnete de Groot (15) für gleiche Vorratsbehälter.

Aus der Transportgleichung ohne Entnahme haben wir bereits Gl. 10)

$$\gamma_b = \frac{\tau}{\tau_A^*} (1 - \exp - T_t) + \gamma_t \cdot \exp - T_t \quad 10)$$

abgeleitet.

Diese Gleichung gibt uns den Zusammenhang zwischen  $\gamma_t$  und  $\gamma_b$  unter der Bedingung, dass  $\tau_A = \tau_A^*$  ist, in Abhängigkeit von der Länge des Trennrohres und vom Anfangstransport an. Um diese Gleichung herleiten zu können, musste der Begriff des quasistationären Zustandes für das Trennrohr eingeführt werden, welcher folgende Annahme erfordert:

Die Vorratsbehälter an beiden Enden des Trennrohres sind sehr gross, dann ist  $\frac{dr}{dz} = \text{konstant}$  und ebenso  $\tau$ , und die Transportgleichung kann integriert werden. In Wirklichkeit ist aber  $\frac{dr}{dz}$  durch die Anreicherung eine Funktion der Zeit und des Ortes und damit ebenso  $\tau$ . Zur Formulierung der zeitabhängigen Gleichung gehen wir von dieser quasistationären Annahme aus und beachten dabei, dass sich dann  $\tau$  nur noch auf den Transport in die beiden Vorratsbehälter bezieht.

Bezeichnen wir mit  $V_b$  bzw.  $V_t$  die beiden Volumen der Vorratsbehälter, so wird  $\tau$  je nachdem, ob aus dem begrenzten Behälter heraus oder hinein transportiert wird, durch die folgenden leicht zu überlegenden Differentialgleichungen beschrieben.

$$\varrho V_t \frac{d\gamma_{top}}{dt} = \tau \quad 19)$$

$$\varrho V_b \frac{d\gamma_b}{dt} = -\tau \quad 19a)$$

Dabei gibt  $\frac{dr}{dt}$  die zeitliche Konzentrationsveränderung in den beiden Behältern an. Für  $\gamma_b$  selbst gilt Gl. 10), wenn wir bei kleinen Ausgangskonzentrationen arbeiten. Differenzieren wir diese Gleichung nach der Zeit, dann erhalten wir:

$$\frac{d\gamma_b}{dt} = \frac{d\tau}{dt} \cdot \frac{1}{\tau_A^*} (1 - \exp - T_t) + \frac{d\gamma_t}{dt} \cdot \exp - T_t$$

Darin wird Gleichung 19) und 19a) eingesetzt

$$-\frac{\tau}{\varrho V_b} = \frac{d\tau}{dt} \cdot \frac{1}{\tau_A^*} (1 - \exp - T_t) + \frac{\tau}{\varrho V_t} \exp - T_t$$

Formt man diese Gleichung etwas um, so ergibt sich

$$0 = \frac{d\tau}{dt} \left( \frac{1}{\tau_A^*} (1 - \exp - T_t) \right) + \tau \left( \frac{1}{\varrho V_b} + \frac{\exp - T_t}{V_t} \right)$$

Nunmehr können wir die Veränderlichen separieren

$$\frac{d\tau}{\tau} = - \frac{\left( \frac{1}{\varrho V_b} + \frac{\exp - T_t}{\varrho V_t} \right)}{\frac{1}{\tau_A^*} (1 - \exp - T_t)} dt$$

und die Gleichung integrieren

$$\tau = c \exp - \frac{t}{\frac{\varrho V_t (1 - \exp - T_t)}{\tau_A^* \left( \frac{V_t}{V_b} + \exp - T_t \right)}}$$

wobei

$$t'_r = \frac{\varrho V_t (1 - \exp - T_t)}{\tau_A^* \left( \frac{V_t}{V_b} + \exp - T_t \right)}$$

Für  $t = 0$  erhalten wir  $\tau = \tau_A^* \gamma$ . Die integrierte Gleichung ergibt nun

$$\tau = \tau_A^* \gamma_0 \exp - \frac{t}{t'_r} \quad (20)$$

Dies ist die Transportformel für die gesuchte Zeitabhängigkeit,  $t'_r$  ist dabei die Relaxationszeit,  $t$  = Zeit in Sekunden. Wollen wir nun die Änderung von  $\gamma$  in den Vorratsbehälter mit der Zeit bestimmen, so erhalten wir aus Gl. 19) und 20)

$$\varrho V_t \frac{d\gamma_t}{dt} = \tau_A^* \gamma_0 \exp - \frac{t}{t'_r}$$

$$\varrho V_t \gamma_t = \tau_A^* \gamma_0 \int_0^t \exp - \frac{t}{t'_r} dt$$

An dieser Stelle müssen wir darauf hinweisen, dass  $\gamma_0$  aufgrund der quasistationären Voraussetzungen bei der Integration als Konstante anzusehen ist

$$q V_t \gamma_t = \tau_A^* \gamma_0 \left[ -t'_r \cdot \exp - \frac{t}{t'_r} \right]_{t=0}^{t=t}$$

$$\gamma_t = \gamma_0 \left[ - \frac{\tau_A^*}{q V_t} \left( \frac{q V_t (1 - \exp - T_t)}{\tau_A^* \left( \frac{V_t}{V_b} + \exp - T_t \right)} \right) \cdot \exp - \frac{t}{t'_r} \right]_{t=0}^{t=t}$$

Berücksichtigt man für  $t = 0$ , dass  $\gamma_t = \gamma_0$ , so lautet die integrierte Gleichung

$$\gamma_t = \gamma_0 \left( \frac{\frac{V_t}{V_b} + 1}{\frac{V_t}{V_b} + \exp - T_t} - \frac{(1 - \exp - T_t)}{\frac{V_t}{V_b} + \exp - T_t} \cdot \exp - \frac{t}{t'_r} \right) \quad (21)$$

$\gamma_t$  stellt die Konzentration im anzureichernden Behälter in Abhängigkeit von der Zeit dar.

Führen wir dieselbe Rechnung für den abzureichernden Behälter aus, so finden wir

$$\gamma_b = \gamma_0 \left( \frac{V_b/V_t \exp - T_t + \exp - T_t}{1 + V_b/V_t \exp - T_t} + \frac{1 - \exp - T_t}{1 + V_b/V_t \exp - T_t} \cdot \exp - \frac{t}{t'_r} \right) \quad (21a)$$

Häufig wurde die obige Formel zur Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors bei Flüssigkeiten von verschiedenen Autoren herangezogen. Der Thermodiffusionsfaktor ist ja in  $t'_r$  und  $T_t$  enthalten. In der Ableitung der zeitabhängigen Transportgleichung ist, wegen der quasistationären Voraussetzung ( $\frac{dr}{dz} = \text{konstant}$ ) in der Transportgleichung das Trennrohrvolumen nicht enthalten. Dieses wird übrigens in der Dickelschen Herleitung Gl. 15) berücksichtigt, so dass wir dort ohne Topbehälter arbeiten können, was natürlich für theoretische Untersuchungen eine nicht unerhebliche Zeitersparnis bedeutet. Dadurch wird weiter ein Fehler vermieden, den wir am Schluss dieses Abschnittes besprechen wollen.

Aufgrund des quasistationären Arbeitens werden die sich im Trennrohr anreichernden Mengen gegenüber der im Vorratsbehälter zunehmenden Komponente vernachlässigt. Bei kleiner Laufzeit ist die Konzentrationszunahme im Topbehälter gering, die angereicherte Menge im Trennrohr ebenfalls klein und vernachlässigbar. Bei grosser Laufzeit wird die im Trennrohr angereicherte Menge sehr

beträchtlich, diese fehlt aber im Topbehälter, und es wird dadurch ein Fehler entstehen, der von dem Verhältnis  $V_{\text{top}} : V_{\text{Tr}}$  abhängen muss.

Bei gleichem Transport wird bei grossem  $V_t$  die Konzentrationszunahme geringer sein, als bei kleinem. Das bedeutet aber bei gleichem Trennrohrvolumen, wenn mit kleinem  $V_t$  gearbeitet wird, eine grössere angereicherte Menge im Trennrohr. Daraus resultiert bei kleinerem Vorratsbehälter ein grösserer Fehler, als bei grossem  $V_t$ .

Im folgenden sind Versuche bei zwei verschiedenen Topbehältern ausgeführt worden. Das Volumen des Topbehälters 1 ( $V_{\text{top1}}$ ) betrug 1154 ccm, das des zweiten Topbehälters ( $V_{\text{top2}}$ ) 2154 ccm und das des Vorratsbehälters 19600 ccm.

Betrachten wir nochmals Gl. 21) so lässt sich diese, wenn  $\exp - T_t \rightarrow 0$  geht, noch weiter vereinfachen. Der experimentelle Wert von  $T_t$  beträgt bei der Messung im vorigen Abschnitt für das Trennrohr 6,63. Damit wird  $\exp - T_t = 0,0012$ . Vernachlässigen wir diesen Wert in Gl. 21), so vereinfacht sich diese zu

$$\gamma_t = \gamma_o \left( \frac{V_t/V_b + 1}{V_t/V_b} - \frac{1}{V_t/V_b} \cdot \exp - \frac{t}{t'_r} \right) \quad 22a)$$

oder

$$\gamma_t = \gamma_o \left( 1 + \frac{V_b}{V_t} - \frac{V_b}{V_t} \exp - \frac{t}{t'_r} \right) \quad 22b)$$

und

$$\frac{t}{t'_r} = \frac{\gamma_A^* \cdot t}{\rho V_b}$$

Die Versuche wurden mit dem Trennrohr B und einem Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch unter einer Atmosphäre durchgeführt. Die Sauerstoffausgangskonzentration betrug 2,9%.  $\gamma_A^*$  experimentell war  $3,21 \cdot 10^{-5}$  g/sec,  $\frac{t}{t'_r} = 1,202 \cdot 10^{-6}$  t.

Tabelle 10

Messergebnisse zur Endbehältermethode. Abb. 5 Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Anreicherungswerten in Abhängigkeit der Zeit.

Endbehälter  $V_{top1} = 1154 \text{ ccm}$

| Anreicherungszeit (Std)    | 10   | 13   | 20   | 23   | 38 | 40   | 72    | 80    |
|----------------------------|------|------|------|------|----|------|-------|-------|
| $\gamma_t$ experimentell % |      | 5,92 |      | 7,88 | 11 |      | 15,75 |       |
| $\gamma_t$ theoretisch %   | 5,02 |      | 7,21 |      |    | 10,7 |       | 17,35 |

| Anreicherungszeit (Std)    | 98    | 117   | 160  | 166  | 241   | 320  | 334   | 428   |
|----------------------------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
| $\gamma_t$ experimentell % | 18,85 | 22,35 |      | 27,6 | 33,25 |      | 37,05 | 40,01 |
| $\gamma_t$ theoretisch %   |       |       | 27,5 |      |       | 39,8 |       |       |

Tabelle 10a

Endbehälter  $V_{top2} = 2154 \text{ ccm}$

| Anreicherungszeit (Std)    | 5     | 10    | 19   | 20    | 26    | 40    | 43    | 65   | 80   |
|----------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| $\gamma_t$ experimentell % | 3,615 | 3,978 | 4,73 |       | 5,795 |       | 7,265 | 9,38 |      |
| $\gamma_t$ theoretisch %   |       |       |      | 5,075 |       | 7,135 |       |      | 10,6 |

| Anreicherungszeit (Std)    | 89    | 115   | 139   | 160   | 210    | 308  | 320  | 400  |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|------|------|------|
| $\gamma_t$ experimentell % | 11,01 | 13,16 | 14,55 |       | 18,175 | 21,2 |      |      |
| $\gamma_t$ theoretisch %   |       |       |       | 16,04 | 18,57  |      | 22,7 | 24,6 |

Der Fehler beträgt bei dem kleinen Behälter 8,15%. Der kleine Behälter ist 6,2 mal grösser als das Volumen des Trennrohres. Der grosse Topbehälter ist 11,55 mal grösser als das Trennrohr, den Fehler haben wir mit 6,08% berechnet. Die Fehlerbestimmung wurde bei beiden Behältern nach 320 Stunden Laufzeit vorgenommen. Es tritt nun die Frage auf, warum bei doppelt so grossem Vorratsbehälter der Fehler nicht auf die Hälfte absinkt.  $\frac{dr}{dz}$  ist eben in Wirklichkeit nicht konstant und verläuft deswegen nicht linear. Zum Aufbau des Konzentrationsgradienten im Trennrohr von 21,4 auf 36,8% (s. Tabelle 10 u. 10a nach 320 Std.)

ist eben nicht die selbe Rohrlänge erforderlich, wie von 2,9 auf 21,4%. Schliesslich kann jeder Querschnitt im Trennrohr als neue Ausgangskonzentration aufgefasst werden. Da der Transport mit  $\gamma(1-\gamma)$  zunimmt, resultiert daraus eine immer schnellere Zunahme der Anreicherung mit der Länge im Innern des Trennrohres, woraus wieder  $\frac{d\gamma}{dz} \neq \text{const}$  folgt.

Wir haben zum Beweis eine solche Messung, wobei das Trennrohr mit zwei Vorratsbehältern verknüpft war, durchgeführt. Am oberen Ende war  $\gamma_t = 97\%$ , am unteren  $\gamma_b = 2,9\%$ . Wäre der Konzentrationsverlauf linear, hätten wir 47% homogenisierte Konzentration finden müssen. Der gefundene homogenisierte Wert war aber 54%  $O_2$ .

### 5. Vergleich der Dickelschen mit der Endbehältermethode

Nach der Besprechung der beiden Anreicherungsmethoden in den vorigen Abschnitten, wollen wir sie nun noch hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit und Genauigkeit miteinander vergleichen. Die Dickelsche Formel lautet:

$$\gamma_t = \gamma_o - \gamma_o \frac{V_b}{V_{Tr} + V_t} \left( \exp - \frac{\tau_{A,t}^*}{\varrho V_b} - 1 \right) \quad 15a)$$

Für die vereinfachte Endbehältergleichung fanden wir

$$\gamma_t = \gamma_o - \gamma_o \frac{V_b}{V_t} \left( \exp - \frac{\tau_{A,t}^*}{\varrho V_b} - 1 \right) \quad 22d)$$

Die Dickelsche Formel berücksichtigt auch die in das Trennrohr hinein transportierte Menge. Die Endbehältermethode dagegen enthält das Trennrohrvolumen aufgrund der quasistationären Ableitung nicht. Die nicht vereinfachte Formel (Gl. 22a) gibt dafür jedoch die Endgleichgewichtseinstellung an, die von der Trennrohrlänge abhängt. Man kann also bei kleiner Trennrohrlänge die ungefähre Endanreicherung bis auf den Fehler, der durch Vernachlässigung des Trennrohrvolumens entsteht, berechnen.

In der Dickelschen Formel ist die Endgleichgewichtseinstellung nicht enthalten. Sie ist aber im Gegensatz zur Endbehältermethode, welche wegen der Vernachlässigung des Trennrohrvolumens nie genau ist, unter folgender Voraussetzung exakt:

Wenn  $\exp - T_t \rightarrow 0$  geht, ist die Gl. 15a) immer exakt und gibt auch richtig die Endeinstellung an. Gl. 15a) gilt weiter exakt, solange sich  $\frac{d\gamma}{dz}$  noch nicht

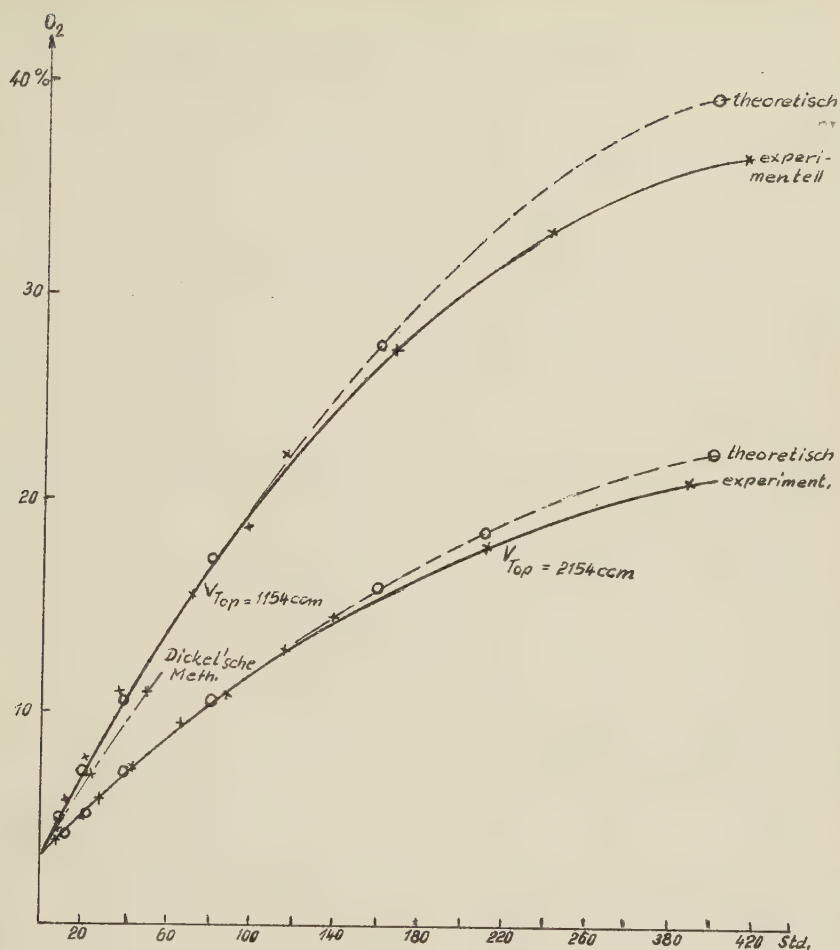
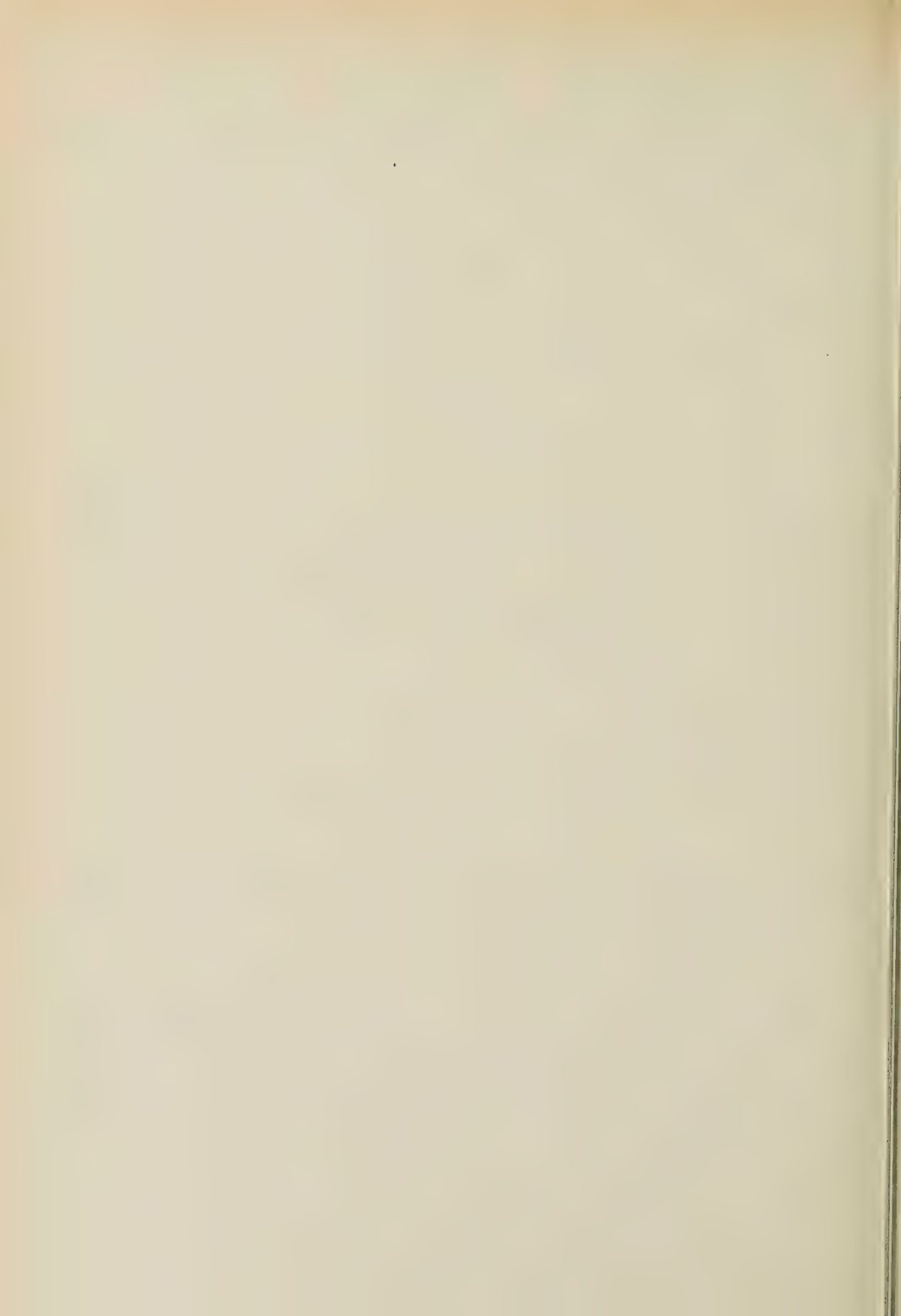


Abb. 5: Zeitabhängige Anreicherung nach der Endbehältermethode von einem Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch und 2.9% O<sub>2</sub> Ausgangskonzentration (1 Atm.) bei zwei verschiedenen Topbehältern Zum Vergleich Dickelsch, homog. Methode.



am vorratsbehälterseitigen Ende bemerkbar macht. Ausserdem kann bei der Dickelschen Methode grundsätzlich ohne Vorratsbehälter am oberen Ende gearbeitet werden, wodurch die gewünschte grosse Konzentrationserhöhung erreicht wird. Dies ist aber gerade für ein sinnvolles Analysenverfahren wesentlich. Haben wir viel Gas zur Verfügung, so ist das Verfahren mit konstanter Ausgangskonzentration (Gl. 17) zu bevorzugen. Mathematisch ist dann auch eine Reihenentwicklung gerechtfertigt. (Gl. 15c)

Steht nur wenig Gas zur Verfügung, so kann mit wenigen Versuchen aus obiger Formel die Ausgangskonzentration ermittelt werden. Wesentlich ist noch zu bemerken, dass für die Bestimmung der homogenisierten Konzentration Vorratsbehälter und Trennrohr gemeinsam homogenisiert werden müssen, da sonst das Ergebnis verfälscht wird.

Zum Vergleich mit der Endbehältermethode haben wir einige Versuche unter den gleichen Bedingungen wie dort mit Gl. 15a) gemacht.  $\gamma_A^*$  experimentell war  $3,21 \cdot 10^{-5}$  g/sec und  $\frac{\gamma_A^* \cdot t}{\phi V_b} = 1,202 \cdot 10^{-6}$  t.  $\frac{V_b}{V_{Tr} + V_t}$  war  $\frac{19600}{186+1154} = 14,65$ . Es muss hier bemerkt werden, dass das Trennrohrvolumen auf die Bedingungen des Vorratsbehälters umgerechnet werden muss. Die Ausgangskonzentration betrug 2,9% O<sub>2</sub> in A bei 1 Atm..

Tabelle 12

Messung der homogenisierten Konzentration bei Anreicherung in ein Trennrohr und Vorratsbehälter in Abhängigkeit von der Zeit, sowie Berechnung nach Gl. 15a). Abb. 5

| Anreicherungszeit (Std)      | 8    | 24   | 48   |
|------------------------------|------|------|------|
| $\gamma_t$ experim. homog. % | 4,45 | 7,32 | 11,1 |
| $\gamma_t$ berechnet %       | 4,4  | 7,2  | 11   |

## 6. Transportmessungen und Verhalten des Thermodiffusionsfaktors in Abhängigkeit von der Konzentration

In der Theorie der Thermodiffusion gibt Kihara (10) für den Fall  $M_1 \ll M_2$  und  $\gamma_1 \ll \gamma_2$ , wenn  $\gamma_2 \approx 1 - \gamma_1$  ist, folgende Näherung für den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  an

$$\alpha = 5(c-1) \frac{Q_1 \gamma_1 - S_2 \gamma_2}{Q_1 \gamma_1^2 + Q_{12} \gamma_1 \gamma_2 + Q_2 \gamma_2^2}$$

S und Q sind dabei Funktionen der Stossintegrale, der Massen der Moleküle, des Stossquerschnittes und des Potentialparameters, welcher am besten durch das Lenard-Jonessche (18) 6,12-Molekülmodell beschrieben wird.

Für die Ar- O<sub>2</sub> - Gemische finden wir bei einer mittleren Trennrohrtemperatur von 143° C folgenden Wert

$$\alpha = 0,502 \frac{(0,242 \gamma_1 + 0,2336 \gamma_2)}{2,580 \gamma_1^2 + 5,065 \gamma_1 \gamma_2 + 2,489 \gamma_2^2}$$

wenn mit  $\gamma_2$  der Molenbruch des O<sub>2</sub>, mit  $\gamma_1$  der des Ar bezeichnet wird. Bei der gleichen Temperatur gilt für ein Ar- N<sub>2</sub> - Gemisch ( $\gamma_2$  Molenbruch des N<sub>2</sub>,  $\gamma_1$  Molenbruch des Ar)

$$\alpha = 0,52 \frac{(0,3214 \gamma_1 + 0,3392 \gamma_2)}{3,38 \gamma_1^2 + 5,17 \gamma_1 \gamma_2 + 2,89 \gamma_2^2}$$

Bereits in den zwanziger Jahren haben Grew (16) und Ibbs (8)  $\alpha$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Bei allen Untersuchungen wurde eine weit stärkere Konzentrationsabhängigkeit gefunden, als sie von der Theorie, die ja auch nur eine vereinfachte Näherung darstellt, wiedergegeben wird. Grew und Ibbs machten ihre Versuche mit durch eine Kapillare verbundenen Glaskolben, wovon der eine geheizt war. Waldmann (9) verwendete für seine Untersuchungen die Umkehr des Thermodiffusionseffektes, den Diffusionsthermoeffekt und bestimmte  $\alpha$  aus der Erwärmung bzw. Abkühlung der Komponenten. Clusius (11) hingegen untersuchte  $\alpha$  mit seiner Trennschaukel.

Alle diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass bei kleiner Konzentration der einen Komponente der messbare Effekt sehr gering ist oder im Falle Clusius einen grossen Aufwand erfordert. Diese geringen Effekte entstehen dadurch, dass bei  $\gamma \ll 1$  der Elementartransport, der ja von  $\gamma(1-\gamma)$  abhängt, sehr klein ist und dass der Thermodiffusionsfaktor bei Gasen mit kleinen Massenunterschieden, vor allen Dingen auch bei Isotopen, nur kleine Werte annimmt. Gerade im Hinblick auf die Verbesserung der <sup>14</sup>C-Methode ist es aber wünschenswert, das Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei kleinen Konzentrationen zu kennen.

Nun liefert aber gerade das Trennrohr auch bei kleinen Konzentrationen durch seinen Vervielfältigungseffekt noch messbare Ergebnisse. So war es nahelegend, das Trennrohr zu solchen Untersuchungen heranzuziehen.

Experimentell gehen wir dabei folgendermassen vor:

Zunächst wird ein binäres Gemisch in einer Stahlflasche bei erhöhtem Druck hergestellt, so dass nach Durchmischung desselben ein gewisser Gasvorrat von gleicher Zusammensetzung vorhanden ist. Nach Evakuieren des Trennröhres und des Vorratsbehälters wird das Gas eingelassen, meistens sogar zunächst einmal damit gespült. Anschliessend läuft das Trennröhr eine gewisse Zeit. Nach Abschluss des Versuches wird der Trennröhrrinhalt abgesperrt, die Heizung ausgeschaltet, homogenisiert und analysiert, bei Sauerstoff durch Verbrennen, bei Stickstoff mit der Gaswaage. Bei allen Versuchen wurde die leichtere Komponente in Ar, also O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>, angereichert. Wir führten so bei jeder Ausgangskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit einige Versuche durch und trugen die Werte graphisch auf. Man erhält für nicht zu grosse Betriebszeiten eine Gerade, die sogenannte Anfangstransportgerade, wie sie bereits früher besprochen wurde. Die Umrechnung der Anreicherung  $\Delta\gamma$  in Volumenprozent auf Gramm erfolgt durch folgende leicht zu überlegende Gleichung:

$$n [g] = \frac{T_O}{T} \cdot \frac{M}{22415} V_{Tr} p \frac{\Delta\gamma}{100}$$

|            |                |   |                                                                                                                                                  |
|------------|----------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dabei sind | $T_O$          | = | 273° K                                                                                                                                           |
|            | $T$            | = | 425 mittlere Temperatur i. Tr.                                                                                                                   |
|            | $V_{Tr}$       | = | Trennröhrvolumen = 283, 2 ccm<br>(Umrechnung auf Normalbedingungen 186 ccm)                                                                      |
|            | $V_s$          | = | schädliches Volumen = 26, 6 ccm bei 20° C<br>bei Dreibeinzentrierung kam auch oben noch<br>ein schädliches Volumen von 28 ccm bei 20° C<br>hinzu |
|            | $p$            | = | Arbeitsdruck in Atm.                                                                                                                             |
|            | $t$            | = | Zeit (sec)                                                                                                                                       |
|            | $\Delta\gamma$ | = | Konzentrationsunterschied zwischen Ausgangsgas<br>und homogenisierter Konzentration in %                                                         |
|            | $\zeta_A$      | = | Anfangstransport in g/sec                                                                                                                        |
|            | 22415          | = | Molvolumen unter Normalbedingungen in ccm                                                                                                        |
|            | $M$            | = | Molekulargewicht der angereicherten Komponente                                                                                                   |

Die obige Formel muss noch korrigiert werden, da sich das Trennröhrvolumen aus einem geheizten Teil und dem schädlichen Volumen zusammensetzt. Dieses steht aber unter einer Temperatur von 20°C.

Somit lautet die korrigierte Formel

$$n [g] = \left( \frac{T_0}{T} \cdot V_{Tr} + \frac{T_0}{T_1} V_s \right) \frac{M}{22415} p \frac{\Delta \gamma}{100} \quad (23)$$

Für unsere Untersuchungen ergibt sich

$$\text{bei O}_2 \text{ und 1 Atm. } n(g) = 3,01 \cdot 10^{-1} \frac{\Delta \gamma}{100}$$

$$\text{bei O}_2 \text{ und 2 Atm. } n(g) = 6,02 \cdot 10^{-1} \frac{\Delta \gamma}{100}$$

$$\text{bei N}_2 \text{ und 1 Atm. } n(g) = 2,635 \cdot 10^{-1} \frac{\Delta \gamma}{100}$$

Bei Messungen, bei denen das Trennrohr durch Dreibeine zentriert war, war von anderen Untersuchungen her auch oben noch ein schädliches Volumen. Es ergab sich

$$\text{bei O}_2 \text{ und 1 Atm. } n(g) = 3,375 \cdot 10^{-1} \frac{\Delta \gamma}{100}$$

Aus den Anfangstransportgeraden kann  $\gamma_A$  unmittelbar experimentell bestimmt werden. Da  $n = \gamma_A \cdot t$  ist, wird

$$\gamma_A = \frac{n}{t} \quad (14)$$

Der besseren Übersicht wegen sind bei den Messungen anstatt Sekunden oft Minuten oder Stunden aufgetragen. Diese müssen natürlich bei der Berechnung von  $\alpha$  in Sekunden eingesetzt werden. Aus der Anfangstransportgleichung 2) lässt sich  $\alpha$  explizit darstellen:

$$\alpha = \frac{\gamma_A}{\frac{4}{15} \gamma (1-\gamma) \left( \frac{\Delta T}{T} \right)^2 \cdot \frac{q \cdot g \cdot \Delta x^2}{192} \frac{q^2}{\eta} \cdot \varphi'} \quad (24)$$

Für  $\gamma_A$  wird in dieser Gleichung der nach der obigen Weise bestimmte experimentelle Wert eingesetzt. Da der theoretische und experimentelle Transport nicht übereinstimmen, (s. Steiner (2)) sind wir gezwungen, uns zu überlegen, welche Größen bei einer Änderung von  $\gamma$  konstant bleiben. Wir nehmen an, dass der Trennquerschnitt, der Abstand zwischen heisser und kalter Wand, sowie die Korrekturgrösse  $\varphi'$  unabhängig von der Zusammensetzung sind. Bei  $\frac{\Delta T}{T}$  waren wir uns nicht sicher, da sich die Wärmeleitfähigkeit mit der Zusammensetzung ändert. Deshalb wurde die mittlere Temperatur des Trennrohres bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Messwerte zeigten aber keine Temperaturänderung, sondern blieben innerhalb der Fehler konstant. Daher nehmen wir in der obigen Gleichung

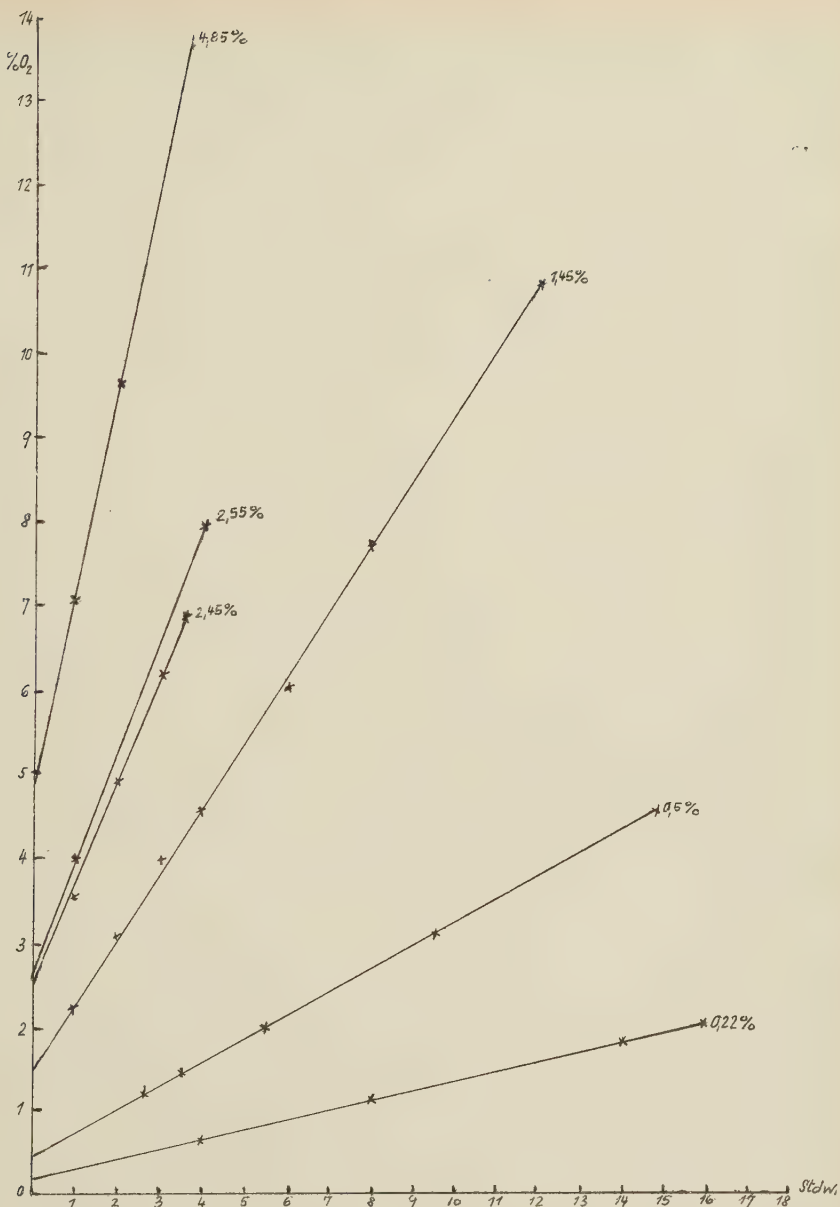


Abb. 6: Homogenisierte Konzentration bei einem  $Ar-O_2$ -Gemisch unter 1 Atm. mit Scheibchenzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit. Anfangstransport bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des  $O_2$



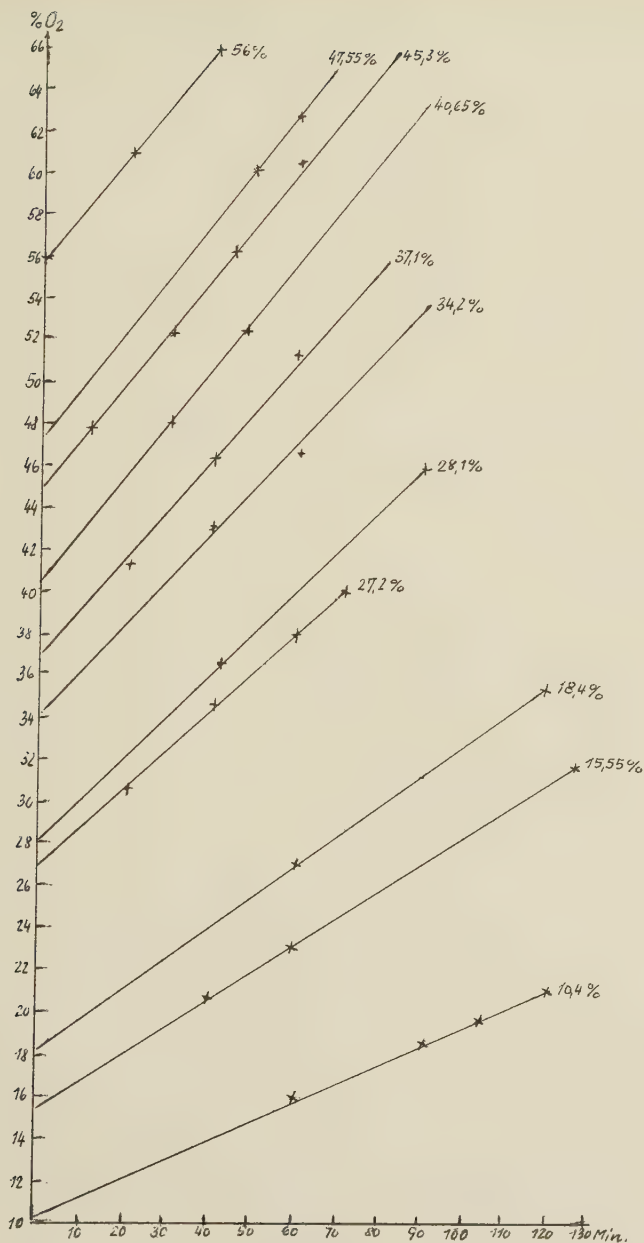


Abb. 6: Homogenisierte Konzentration bei einem Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch unter 1 Atm. mit Scheibchenzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit.  
Anfangstransport bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des O<sub>2</sub>



$$\frac{4}{15} \cdot \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 \frac{q \cdot g}{192} \cdot \Delta x^2 \cdot \varphi' = \text{constant} = c' \quad 25a)$$

bei einer Änderung der Konzentrationszusammensetzung an. Sicher ist jedoch, dass sich die Dichte  $\rho$  als auch die Zähigkeit  $\eta$  mit der Zusammensetzung ändern. Berücksichtigen wir dies und setzen Gl. 25a) in Gl. 24) ein, so wird

$$\alpha = \frac{\tau_A \cdot \eta}{c' \cdot \gamma (1-\gamma) \cdot \rho^2} \quad 25b)$$

Da der experimentelle und theoretische Transport nicht übereinstimmen, gehen wir deshalb so vor, dass wir uns den wahrscheinlichsten  $\alpha$ -Wert bei einem Gemisch 50-50% vorgeben.  $\alpha$  wurde aus einer Temperaturabhängigkeitsmessung von Waldmann (9) für Ar- O<sub>2</sub> zu 0,055 und für Ar- N<sub>2</sub> zu 0,08 für unsere mittlere Trennrohrtemperatur von 143°C abgeschätzt.

Den Übergang in Gl. 25b) stellen wir durch Einführen eines Korrekturfaktors F her und schreiben

$$\alpha = \frac{\tau_A \cdot \eta}{c' F \cdot \gamma (1-\gamma) \cdot \rho^2} \quad 25c)$$

Diesen Korrekturfaktor F nehmen wir konzentrationsunabhängig an. Setzen wir nun  $c' F = c$ , so wird

$$\alpha = \frac{\tau_A}{c \cdot \gamma (1-\gamma) \cdot \rho^2} \quad 25d)$$

In dieser Gleichung können wir uns aus dem vorgegebenen  $\alpha$ -Wert und den bekannten Daten  $\tau_A$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$  und  $\rho$  die Konstante C für ein Gemisch gleicher Zusammensetzung bestimmen.

Nachdem C so festgelegt wurde, kann die relative Konzentrationsabhängigkeit von  $\alpha$  ermittelt werden.

Solche Messungen wurden für verschiedene Zusammensetzungen für Ar- O<sub>2</sub> - Gemische bei 1 und 2 Atm. und für Ar- N<sub>2</sub> - Gemische bei 1 Atm. durchgeführt.

Die Anfangstransportgeraden sind für Ar- O<sub>2</sub> 1 Atm. in Abb. 6, für Ar- O<sub>2</sub> 2 Atm. in Abb. 7, für Ar- N<sub>2</sub> 1 Atm. in Abb. 8 dargestellt. Der Anfangstransport in Abhängigkeit von der Konzentration ist für alle Gemische aus Abb. 9 und der Thermodiffusionsfaktor aus Abb. 10 zu ersehen. In den folgenden Tabellen sind einige Bezeichnungen gekürzt worden:

- $\gamma_A$  = Ausgangskonzentration  
 $\bar{\gamma}_E$  = homogenisierte Endkonzentration  
 $t$  = Zeit  
 $\tau_A$  = Anfangstransport

Tabelle 13

Anfangstransportgerade (Abb. 6). Daraus Bestimmung von  $\tau_A$  (Abb. 9)  
 Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch 1 Atm. Scheibchenzentrierung.  $\gamma_A$  und  $\bar{\gamma}_E$  gelten für O<sub>2</sub>

|                  |                       |       |       |       |                       |       |      |       |
|------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|------|-------|
| $\gamma_A$       | 0,649                 |       |       |       | 0,56                  |       |      |       |
| $\bar{\gamma}_E$ | 0,672                 | 0,696 | 0,722 | 0,745 | 0,609                 | 0,657 | 0,71 | 0,759 |
| $t_{\text{Min}}$ | 10                    | 20    | 30    | 40    | 20                    | 40    | 60   | 80    |
| $\tau_A$         | 1,109 $10^{-5}$ g/sec |       |       |       | 1,217 $10^{-5}$ g/sec |       |      |       |

|                  |                      |       |                      |       |        |       |                      |       |       |       |
|------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|--------|-------|----------------------|-------|-------|-------|
| $\gamma_A$       | 0,4755               |       | 0,453                |       |        |       | 0,4065               |       |       |       |
| $\bar{\gamma}_E$ | 0,602                | 0,626 | 0,523                | 0,564 | 0,6045 | 0,671 | 0,4815               | 0,523 | 0,548 | 0,635 |
| $t_{\text{Min}}$ | 50                   | 60    | 30                   | 45    | 60     | 87    | 30                   | 48    | 60    | 90    |
| $\tau_A$         | 1,25 $10^{-5}$ g/sec |       | 1,24 $10^{-5}$ g/sec |       |        |       | 1,22 $10^{-5}$ g/sec |       |       |       |

|                  |                       |       |       |       |                      |        |       |                      |      |
|------------------|-----------------------|-------|-------|-------|----------------------|--------|-------|----------------------|------|
| $\gamma_A$       | 0,371                 |       |       |       | 0,342                |        |       | 0,281                |      |
| $\bar{\gamma}_E$ | 0,413                 | 0,463 | 0,514 | 0,557 | 0,43                 | 0,4655 | 0,539 | 0,364                | 0,46 |
| $t_{\text{Min}}$ | 20                    | 40    | 60    | 80    | 40                   | 60     | 90    | 45                   | 90   |
| $\tau_A$         | 1,161 $10^{-5}$ g/sec |       |       |       | 1,09 $10^{-5}$ g/sec |        |       | 9,81 $10^{-6}$ g/sec |      |

|                  |                      |       |       |      |                      |       |        |                      |        |       |
|------------------|----------------------|-------|-------|------|----------------------|-------|--------|----------------------|--------|-------|
| $\gamma_A$       | 0,272                |       |       |      | 0,184                |       |        | 0,1555               |        |       |
| $\bar{\gamma}_E$ | 0,305                | 0,347 | 0,379 | 0,40 | 0,272                | 0,313 | 0,3555 | 0,207                | 0,2305 | 0,316 |
| $t_{\text{Min}}$ | 20                   | 40    | 60    | 70   | 60                   | 90    | 120    | 40                   | 60     | 126   |
| $\tau_A$         | 9,16 $10^{-6}$ g/sec |       |       |      | 7,16 $10^{-6}$ g/sec |       |        | 6,36 $10^{-6}$ g/sec |        |       |

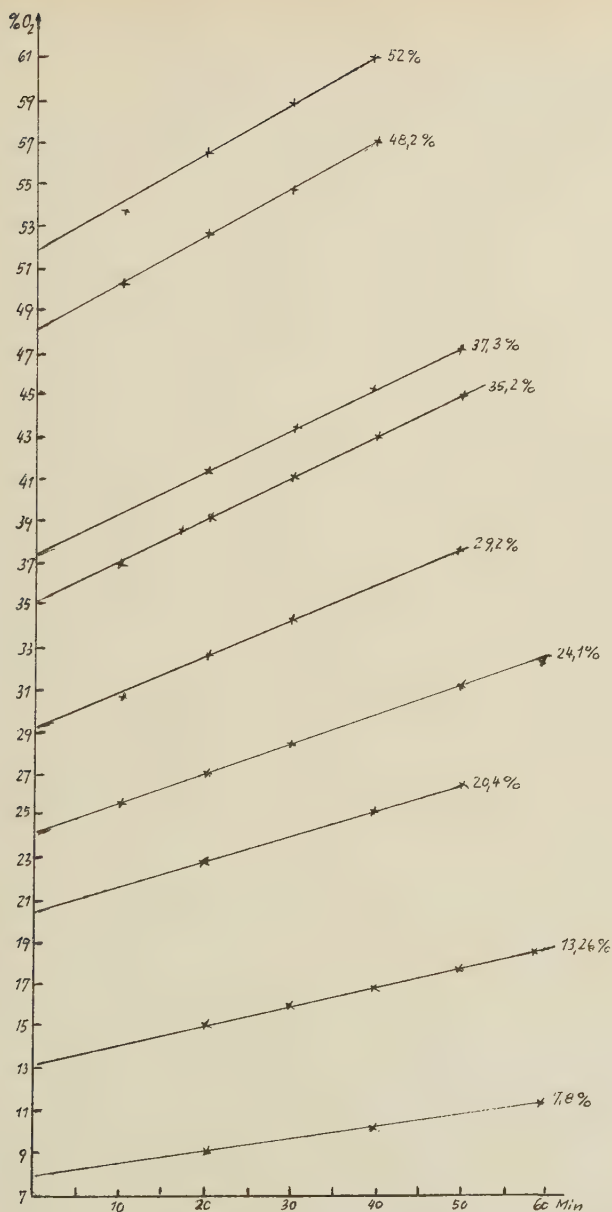


Abb. 7: Homogenisierte Konzentration bei einem  $Ar-O_2$ -Gemisch unter 2 Atm. mit Scheibenzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit.  
Anfangstransportgerade bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des  $O_2$ .



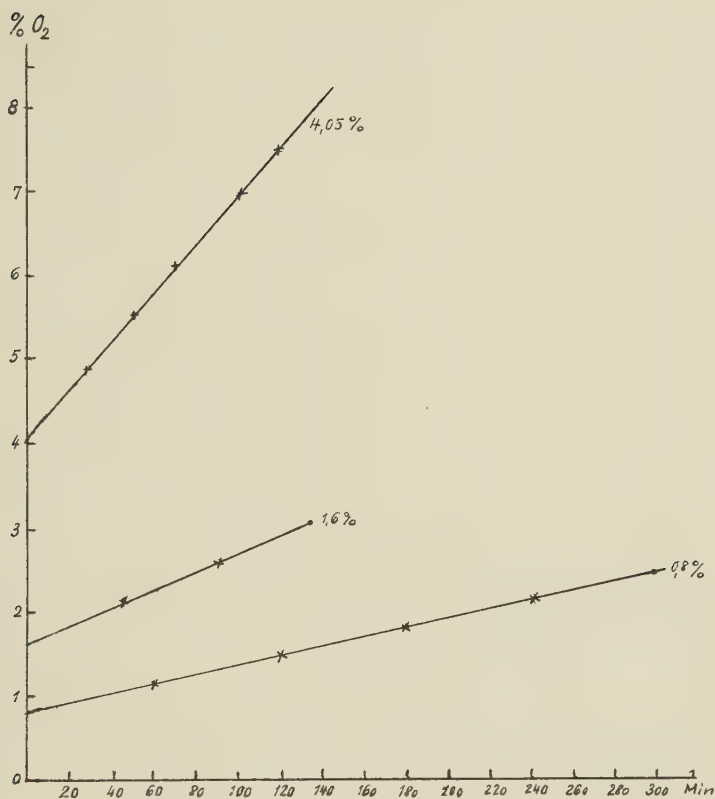


Abb. 7: Homogenisierte Konzentration bei einem Ar- $O_2$ -Gemisch unter 2 Atm. mit Scheibchenzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit. Anfangstransportgerade bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des  $O_2$ .



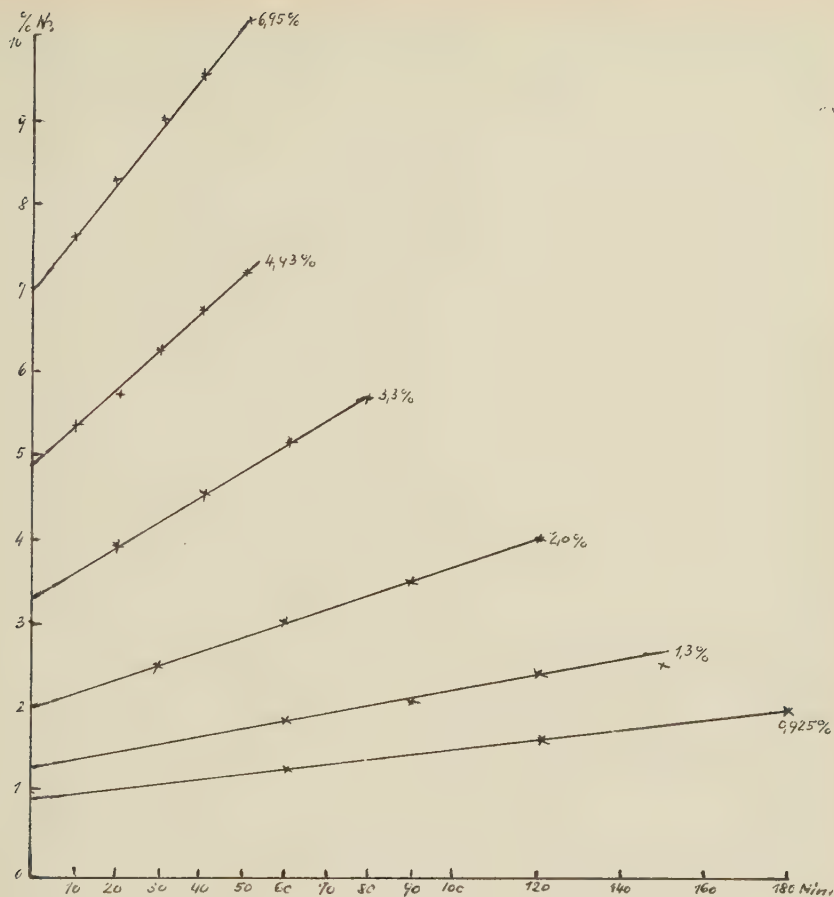


Abb. 8: Homogenisierte Konzentration bei einem  $Ar-N_2$ -Gemisch unter 1 Atm. mit Scheibchenzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit. Anfangstransportgerade bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.



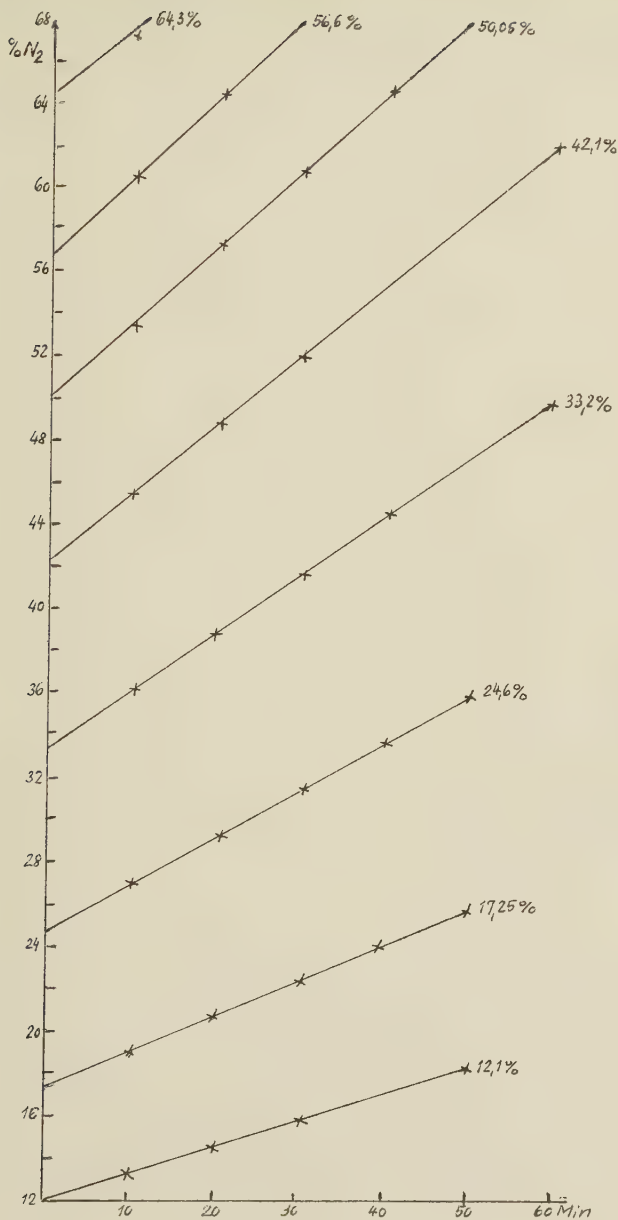


Abb. 8: Homogenisierte Konzentration bei einem  $Ar-N_2$ -Gemisch unter 1 Atm. mit Scheibchenkonzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit. Anfangstransportgerade bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des  $N_2$



|                  |                            |       |       |      |                             |        |        |        |        |
|------------------|----------------------------|-------|-------|------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $r_A$            | 0,104                      |       |       |      | 0,0485                      |        |        |        |        |
| $\bar{r}_E$      | 0,1615                     | 0,185 | 0,197 | 0,21 | 0,0704                      | 0,0968 | 0,1458 | 0,1732 | 0,2168 |
| $t_{\text{Min}}$ | 60                         | 90    | 105   | 120  | 60                          | 120    | 240    | 300    | 420    |
| $\tau_A$         | $4,44 \cdot 10^{-6}$ g/sec |       |       |      | $2,035 \cdot 10^{-6}$ g/sec |        |        |        |        |

|                  |                            |       |        |  |                              |        |        |  |
|------------------|----------------------------|-------|--------|--|------------------------------|--------|--------|--|
| $r_A$            | 0,0255                     |       |        |  | 0,0245                       |        |        |  |
| $\bar{r}_E$      | 0,0407                     | 0,068 | 0,0818 |  | 0,04975                      | 0,0689 | 0,1645 |  |
| $t_{\text{Min}}$ | 60                         | 180   | 240    |  | 120                          | 210    | 680    |  |
| $\tau_A$         | $1,14 \cdot 10^{-6}$ g/sec |       |        |  | $10,032 \cdot 10^{-7}$ g/sec |        |        |  |

|                  |                             |        |         |        |         |        |        |       |
|------------------|-----------------------------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|-------|
| $r_A$            | 0,0145                      |        |         |        |         |        |        |       |
| $\bar{r}_E$      | 0,0233                      | 0,0304 | 0,03978 | 0,0457 | 0,05925 | 0,0772 | 0,1085 | 0,146 |
| $t_{\text{Min}}$ | 60                          | 120    | 180     | 240    | 360     | 480    | 720    | 1020  |
| $\tau_A$         | $6,525 \cdot 10^{-7}$ g/sec |        |         |        |         |        |        |       |

|                  |                           |        |       |        |                             |        |         |        |       |       |
|------------------|---------------------------|--------|-------|--------|-----------------------------|--------|---------|--------|-------|-------|
| $r_A$            | 0,005                     |        |       |        | 0,00225                     |        |         |        |       |       |
| $\bar{r}_E$      | 0,0123                    | 0,0222 | 0,031 | 0,0461 | 0,06                        | 0,0117 | 0,01765 | 0,0204 | 0,025 | 0,032 |
| $t_{\text{Min}}$ | 160                       | 375    | 570   | 890    | 240                         | 480    | 840     | 960    | 1200  | 1620  |
| $\tau_A$         | $2,3 \cdot 10^{-7}$ g/sec |        |       |        | $10,12 \cdot 10^{-8}$ g/sec |        |         |        |       |       |

Tabelle 14

Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors (Abb. 10) nach Gl. 25d) für ein Ar- O<sub>2</sub> - Gemisch bei 1 Atm. und Scheibchenzentrierung. Der Anfangstransport ist aus Abb. 9 entnommen. Bei vorgegebenen  $\alpha$  (0,055) ergab die Konstante C = 0,2305.

|                        |                      |                       |                       |                      |                      |
|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| % O <sub>2</sub> in Ar | 50                   | 40                    | 30                    | 20                   | 10                   |
| $\tau_A$ g/sec         | $1,25 \cdot 10^{-5}$ | $1,208 \cdot 10^{-5}$ | $1,038 \cdot 10^{-5}$ | $7,85 \cdot 10^{-6}$ | $4,38 \cdot 10^{-6}$ |
| $\alpha \cdot 10^2$    | 5,5                  | 5,35                  | 5,08                  | 4,88                 | 4,72                 |

|                       |                      |                     |                      |                       |
|-----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| % O <sub>2</sub> in A | 5                    | 2                   | 0,5                  | 0,225                 |
| $\tau_A$ g/sec        | $2,17 \cdot 10^{-6}$ | $8,8 \cdot 10^{-7}$ | $2,26 \cdot 10^{-7}$ | $1,012 \cdot 10^{-7}$ |
| $\alpha \cdot 10^2$   | 4,35                 | 4,23                | 4,22                 | 4,2                   |

Tabelle 15

Zusammenstellung der Dichte und Zähigkeit bei verschiedenen Zusammensetzungen bei einem Ar - O<sub>2</sub> - und Ar - N<sub>2</sub> - Gemisch. Die Werte gelten für eine mittlere Temperatur im Trennrohr von 143°C.  $\gamma$  bedeutet die Konzentration der leichten Komponente.

| $\gamma$                                  | 50%   | 40%   | 30%   | 20%   | 10%   | 5%    | 2%    |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\rho_{\text{Ar-O}_2} \cdot 10^3$ g/ccm   | 1,055 | 1,078 | 1,101 | 1,124 | 1,146 | 1,158 | 1,165 |
| $\rho^2_{\text{Ar-O}_2} \cdot 10^6$ g/ccm | 1,113 | 1,162 | 1,212 | 1,263 | 1,313 | 1,341 | 1,357 |

|                                           |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $2 \rho_{\text{Ar-O}_2} \cdot 10^3$ g/ccm | 2,11  | 2,156 | 2,202 | 2,248 | 2,292 | 2,316 | 2,33  |
| $\rho^2_{\text{Ar-O}_2} \cdot 10^6$ g/ccm | 4,452 | 4,648 | 4,848 | 5,053 | 5,253 | 5,368 | 5,428 |

|                                           |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\rho_{\text{Ar-N}_2} \cdot 10^3$ g/ccm   | 0,994 | 1,029 | 1,064 | 1,099 | 1,134 | 1,152 | 1,162 |
| $\rho^2_{\text{Ar-N}_2} \cdot 10^6$ g/ccm | 0,988 | 1,058 | 1,132 | 1,207 | 1,286 | 1,327 | 1,35  |

|                                         |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\eta_{\text{Ar-O}_2} \cdot 10^7$ Poise | 2823 | 2850 | 2877 | 2903 | 2930 | 2942 | 2950 |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|

|                                         |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\eta_{\text{Ar-N}_2} \cdot 10^7$ Poise | 2637 | 2700 | 2762 | 2825 | 2887 | 2923 | 2940 |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|

|                    |      |      |      |      |      |        |        |
|--------------------|------|------|------|------|------|--------|--------|
| $\gamma(1-\gamma)$ | 0,25 | 0,24 | 0,21 | 0,16 | 0,09 | 0,0475 | 0,0196 |
|--------------------|------|------|------|------|------|--------|--------|

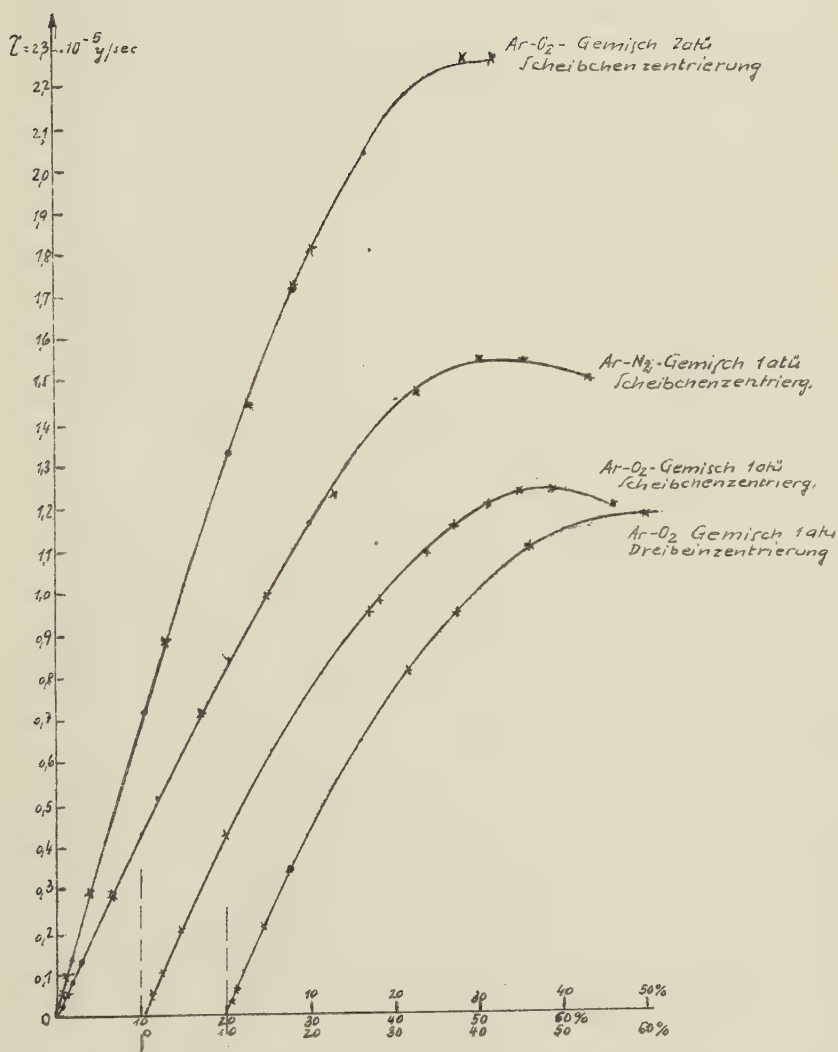


Abb. 9: Anfangstransport in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Zentrierungen, Gemischen und Drucken.  
Auf der Ordinate ist der Prozentgehalt der leichten Komponente aufgetragen.



Abb. 10: Relative  $\alpha$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration der leichteren Komponente. Der  $\alpha$ -Wert wurde bei einem Gemisch von 50:50% vorgegeben. Die linke Absisse gilt für Ar-O<sub>2</sub>-Gemische, die rechte für Ar-N<sub>2</sub>-Gemische.

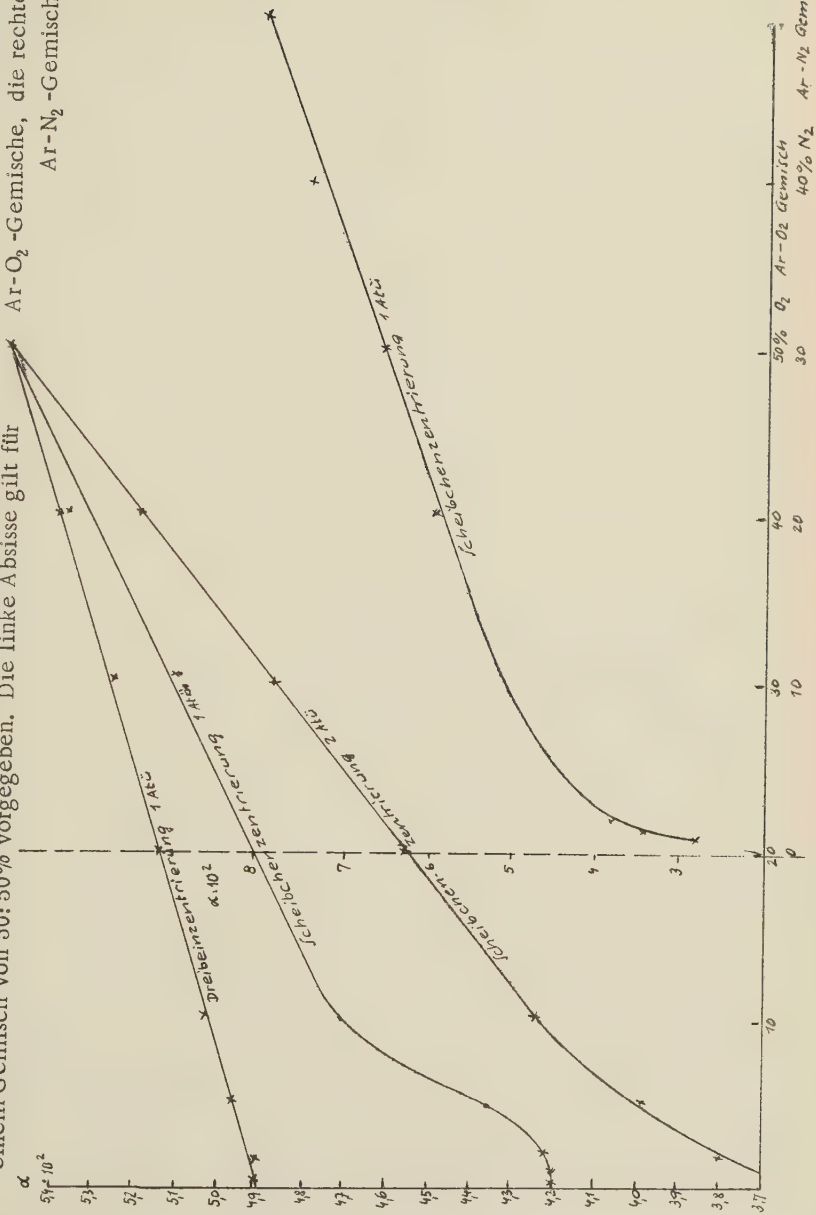




Tabelle 16

Anfangstransportgerade (Abb. 7). Daraus Bestimmung von  $\bar{\gamma}_A$  (Abb. 9) für ein Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch 2 Atm. Scheibchenzentrierung  $\bar{\gamma}_A$  u.  $\bar{\gamma}_e$  gelten für O<sub>2</sub>.

|                   |                      |       |       |       |                      |       |       |       |                      |       |       |       |
|-------------------|----------------------|-------|-------|-------|----------------------|-------|-------|-------|----------------------|-------|-------|-------|
| $\bar{\gamma}_A$  | 0,52                 |       |       |       | 0,482                |       |       |       | 0,373                |       |       |       |
| $\bar{\gamma}_e$  | 0,538                | 0,566 | 0,592 | 0,611 | 0,503                | 0,527 | 0,549 | 0,573 | 0,415                | 0,436 | 0,454 | 0,474 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 10                   | 20    | 30    | 40    | 10                   | 20    | 30    | 40    | 20                   | 30    | 40    | 50    |
| $\bar{\gamma}_A$  | 2,28 $10^{-5}$ g/sec |       |       |       | 2,28 $10^{-5}$ g/sec |       |       |       | 2,04 $10^{-5}$ g/sec |       |       |       |

|                   |                      |       |        |      |       |                      |       |        |       |
|-------------------|----------------------|-------|--------|------|-------|----------------------|-------|--------|-------|
| $\bar{\gamma}_A$  | 0,352                |       |        |      |       | 0,292                |       |        |       |
| $\bar{\gamma}_e$  | 0,369                | 0,393 | 0,4125 | 0,43 | 0,452 | 0,307                | 0,327 | 0,3445 | 0,378 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 10                   | 20    | 30     | 40   | 50    | 10                   | 20    | 30     | 50    |
| $\bar{\gamma}_A$  | 2,00 $10^{-5}$ g/sec |       |        |      |       | 1,72 $10^{-5}$ g/sec |       |        |       |

|                   |                      |       |       |       |       |                       |       |       |
|-------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| $\bar{\gamma}_a$  | 0,241                |       |       |       |       | 0,204                 |       |       |
| $\bar{\gamma}_e$  | 0,255                | 0,269 | 0,284 | 0,312 | 0,325 | 0,228                 | 0,252 | 0,263 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 10                   | 20    | 30    | 50    | 60    | 20                    | 40    | 50    |
| $\bar{\gamma}_A$  | 1,44 $10^{-5}$ g/sec |       |       |       |       | 1,202 $10^{-5}$ g/sec |       |       |

|                   |                      |      |       |       |       |                      |        |        |
|-------------------|----------------------|------|-------|-------|-------|----------------------|--------|--------|
| $\bar{\gamma}_a$  | 0,1326               |      |       |       |       | 0,078                |        |        |
| $\bar{\gamma}_e$  | 0,151                | 0,16 | 0,167 | 0,177 | 0,184 | 0,0894               | 0,1005 | 0,1121 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 20                   | 30   | 40    | 50    | 60    | 20                   | 40     | 60     |
| $\bar{\gamma}_A$  | 8,85 $10^{-6}$ g/sec |      |       |       |       | 5,56 $10^{-6}$ g/sec |        |        |

|                   |                       |        |        |        |        |                      |        |        |         |
|-------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|----------------------|--------|--------|---------|
| $\bar{\gamma}_a$  | 0,0405                |        |        |        |        | 0,016                |        |        |         |
| $\bar{\gamma}_e$  | 0,0486                | 0,0553 | 0,0612 | 0,0693 | 0,0755 | 0,0216               | 0,0254 | 0,0302 | 0,04825 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 30                    | 50     | 70     | 100    | 120    | 45                   | 90     | 135    | 300     |
| $\bar{\gamma}_A$  | 2,855 $10^{-6}$ g/sec |        |        |        |        | 1,07 $10^{-6}$ g/sec |        |        |         |

|                  |                                    |        |        |         |         |
|------------------|------------------------------------|--------|--------|---------|---------|
| $\bar{f}_A$      | 0,008                              |        |        |         |         |
| $\bar{f}_e$      | 0,0109                             | 0,0146 | 0,0183 | 0,02125 | 0,02465 |
| $t_{\text{Min}}$ | 60                                 | 120    | 180    | 240     | 300     |
| $\tau_A$         | $5,57 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |        |        |         |         |

Tabelle 17

Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors (Abb. 10) nach Gl. 25d) für ein Ar-O<sub>2</sub> - Gemisch bei 2 Atm. und Scheibchenzentrierung. Der Anfangstransport ist aus Abb. 9 entnommen. Bei vorgegebenen  $\alpha$  (0,055) ergab die Konstante  $C = 0,1052$ .

|                        |                      |                      |                      |                       |                      |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| % O <sub>2</sub> in Ar | 50                   | 40                   | 30                   | 20                    | 10                   |
| $\tau_A \text{ g/sec}$ | $2,28 \cdot 10^{-5}$ | $2,14 \cdot 10^{-5}$ | $1,82 \cdot 10^{-5}$ | $1,338 \cdot 10^{-5}$ | $7,19 \cdot 10^{-6}$ |
| $\alpha \cdot 10^2$    | 5,5                  | 5,19                 | 4,87                 | 4,56                  | 4,24                 |

|                        |                      |                      |                     |  |
|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--|
| % O <sub>2</sub> in Ar | 5                    | 2                    | 0,8                 |  |
| $\tau_A \text{ g/sec}$ | $3,62 \cdot 10^{-6}$ | $1,44 \cdot 10^{-6}$ | $5,6 \cdot 10^{-7}$ |  |
| $\alpha \cdot 10^2$    | 3,98                 | 3,8                  | 3,64                |  |

Tabelle 18

Anfangstransportgerade (Abb. 8) daraus Bestimmung von  $\tau_A$  für ein Ar- N<sub>2</sub> - Gemisch 1 Atm. und Scheibchenzentrierung  $\bar{f}_A$  und  $\bar{f}_e$  gelten für N<sub>2</sub>.

|                   |                                     |       |         |        |        |        |        |
|-------------------|-------------------------------------|-------|---------|--------|--------|--------|--------|
| $\bar{f}_A$       | 0,00925                             |       |         |        |        |        |        |
| $\bar{f}_e$       | 0,0125                              | 0,016 | 0,01985 | 0,0229 | 0,0251 | 0,0346 | 0,0406 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 60                                  | 120   | 180     | 240    | 300    | 480    | 600    |
| $\tau_A$          | $2,305 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |       |         |        |        |        |        |

|                   |                                    |        |       |       |                                    |        |        |        |
|-------------------|------------------------------------|--------|-------|-------|------------------------------------|--------|--------|--------|
| $\bar{f}_A$       | 0,013                              |        |       |       | 0,02                               |        |        |        |
| $\bar{f}_e$       | 0,0185                             | 0,0204 | 0,024 | 0,025 | 0,0251                             | 0,0301 | 0,0353 | 0,0402 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 60                                 | 90     | 120   | 150   | 30                                 | 60     | 90     | 120    |
| $\tau_A$          | $4,17 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |        |       |       | $7,36 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |        |        |        |

|                |                            |        |        |        |                            |        |        |        |        |
|----------------|----------------------------|--------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\bar{r}_A$    | 0,033                      |        |        |        | 0,0493                     |        |        |        |        |
| $\bar{r}_e$    | 0,0389                     | 0,0463 | 0,0522 | 0,0575 | 0,0537                     | 0,0568 | 0,0622 | 0,0676 | 0,0717 |
| $t_{Min.}$     | 20                         | 40     | 60     | 80     | 10                         | 20     | 30     | 40     | 50     |
| $\bar{\tau}_A$ | $1,38 \cdot 10^{-6}$ g/sec |        |        |        | $1,99 \cdot 10^{-6}$ g/sec |        |        |        |        |

|                |                            |        |      |        |                            |       |       |        |      |
|----------------|----------------------------|--------|------|--------|----------------------------|-------|-------|--------|------|
| $\bar{r}_A$    | 0,0695                     |        |      |        | 0,121                      |       |       |        |      |
| $\bar{r}_E$    | 0,0755                     | 0,0822 | 0,09 | 0,0955 | 0,1015                     | 0,132 | 0,142 | 0,1565 | 0,18 |
| $t_{Min.}$     | 10                         | 20     | 30   | 40     | 50                         | 10    | 20    | 30     | 50   |
| $\bar{\tau}_A$ | $2,80 \cdot 10^{-6}$ g/sec |        |      |        | $5,16 \cdot 10^{-6}$ g/sec |       |       |        |      |

|                |                            |       |       |        |       |                            |       |       |       |       |
|----------------|----------------------------|-------|-------|--------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{r}_A$    | 0,1725                     |       |       |        |       | 0,246                      |       |       |       |       |
| $\bar{r}_E$    | 0,186                      | 0,205 | 0,221 | 0,2385 | 0,254 | 0,268                      | 0,292 | 0,312 | 0,335 | 0,358 |
| $t_{Min}$      | 10                         | 20    | 30    | 40     | 50    | 10                         | 20    | 30    | 40    | 50    |
| $\bar{\tau}_A$ | $7,26 \cdot 10^{-6}$ g/sec |       |       |        |       | $9,95 \cdot 10^{-6}$ g/sec |       |       |       |       |

|                |                            |       |       |        |                             |       |       |       |       |
|----------------|----------------------------|-------|-------|--------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{r}_A$    | 0,332                      |       |       |        | 0,421                       |       |       |       |       |
| $\bar{r}_e$    | 0,358                      | 0,398 | 0,418 | 0,4425 | 0,498                       | 0,452 | 0,485 | 0,516 | 0,622 |
| $t_{Min.}$     | 10                         | 20    | 30    | 40     | 60                          | 10    | 20    | 30    | 60    |
| $\bar{\tau}_A$ | $1,22 \cdot 10^{-5}$ g/sec |       |       |        | $1,475 \cdot 10^{-5}$ g/sec |       |       |       |       |

|                |                             |       |        |       |                            |       |       |       |       |
|----------------|-----------------------------|-------|--------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{r}_A$    | 0,5005                      |       |        |       | 0,566                      |       |       |       |       |
| $\bar{r}_e$    | 0,532                       | 0,572 | 0,6065 | 0,645 | 0,711                      | 0,606 | 0,643 | 0,681 | 0,718 |
| $t_{Min.}$     | 10                          | 20    | 30     | 40    | 60                         | 10    | 20    | 30    | 40    |
| $\bar{\tau}_A$ | $1,555 \cdot 10^{-5}$ g/sec |       |        |       | $1,71 \cdot 10^{-5}$ g/sec |       |       |       |       |

|             |                       |      |       |       |       |  |
|-------------|-----------------------|------|-------|-------|-------|--|
| $\bar{r}_A$ | 0,643                 |      |       |       |       |  |
| $\bar{r}_e$ | 0,671                 | 0,71 | 0,745 | 0,779 | 0,809 |  |
| $t_{Min}$   | 10                    | 20   | 30    | 40    | 50    |  |
| $\tau_A$    | 1,519 $10^{-5}$ g/sec |      |       |       |       |  |

Tabelle 19

Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors (Abb. 10) nach Gl. 25d) für ein Ar-N<sub>2</sub>-Gemisch bei 1 Atm. und Scheibchenzentrierung. Der Anfangstransport ist aus Abb. 9 entnommen. Bei vorgegebenen  $\alpha$  (0,08) ergab die Konstante C = 0,2077.

| % N <sub>2</sub> in Ar | 50                   | 40                    | 30                   | 20                   | 10                    |
|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| $\tau_A$ g/sec         | $1,55 \cdot 10^{-5}$ | $1,458 \cdot 10^{-5}$ | $1,17 \cdot 10^{-5}$ | $8,45 \cdot 10^{-6}$ | $4,325 \cdot 10^{-6}$ |
| $\alpha \cdot 10^2$    | 8                    | 7,44                  | 6,55                 | 5,95                 | 5,2                   |

| % N <sub>2</sub> in Ar | 5                   | 2                    | 1,3                  | 0,925                |  |
|------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| $\tau_A$ g/sec         | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | $7,35 \cdot 10^{-7}$ | $4,25 \cdot 10^{-7}$ | $2,34 \cdot 10^{-7}$ |  |
| $\alpha \cdot 10^2$    | 4,47                | 3,93                 | 3,45                 | 2,67                 |  |

Alle Messungen zeigten bei kleinen Konzentrationen einen merklichen Abfall von  $\alpha$ . Zunächst prüften wir, ob dieser Effekt reell war oder ob die starke Abnahme von  $\alpha$  bei kleinen Konzentrationen nur eine Eigenschaft des betreffenden Gases war. Deshalb wurden die gleichen Versuche bei einem anderen Gasgemisch, diesmal Ar - N<sub>2</sub> wiederholt. Die Messergebnisse ergaben wiederum bei kleinen Konzentrationen einen starken Abfall von  $\alpha$ . Um eine eventuelle Druckabhängigkeit von  $\alpha$  bei geringen  $f_A$ -Werten festzustellen, untersuchten wir ein Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch bei 2 Atm.. Der Erfolg war letzten Endes derselbe, auf Feinheiten gehen wir noch ein.

Aus der Theorie für den Thermodiffusionsfaktor ist nicht zu ersehen, warum  $\alpha$  bei kleinen Konzentrationen so stark abnehmen soll, es sei denn, man nimmt eine plötzliche Änderung des Potentialparameters an. (Das Verhalten des Thermodiffusionsfaktors lässt Rückschlüsse auf die verschiedenen Parameter ziehen)

Wir vermuteten daher, dass der starke Abfall des Thermodiffusionsfaktors durch einen von der Apparatur herrührenden Effekt verursacht würde. Der Heizdraht des Trennrohres war mit Glimmerscheibchen zentriert. Es blieb also nur noch übrig, diese Scheibchen durch eine andere Zentrierungsart, nämlich mit Dreibeinen zu ersetzen. Der Unterschied zwischen beiden Zentrierungsarten besteht darin, dass bei Scheibchen jeder Zwischenraum eine Trennstufe für sich selber bildet, der Konvektionsstrom also an jedem Scheibchen umkehren muss. Der Konzentrationsausgleich zwischen Ober- und Unterseite des Scheibchens erfolgt somit durch Diffusion. Bei Dreibeinen aber bleibt der Konvektionsstrom im wesentlichen ungestört. Es findet natürlich eine kleine Störung durch die unver-

meidlichen Ausmasse des Dreibeins statt, doch bleibt in der Hauptsache der Konvektionsstrom erhalten. Versuche mit Dreibeinen im Trennrohr geben wir bei einem Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch von 1 Atm. in Abb. 11 für die Anfangstransportgerade, in Abb. 9 für den Anfangstransport und in Abb. 10 für die relative Abhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors wieder.

Tabelle 20

Anfangstransportgerade (Abb. 11) daraus Bestimmung von  $\tau_A$  für ein Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch 1 Atm. und Dreibeinzentrierung  $\bar{\gamma}_A$  und  $\bar{\gamma}_E$  gelten für O<sub>2</sub>.

|                   |                                    |        |       |                                    |        |        |        |
|-------------------|------------------------------------|--------|-------|------------------------------------|--------|--------|--------|
| $\bar{\gamma}_A$  | 0,007                              |        |       | 0,012                              |        |        |        |
| $\bar{\gamma}_E$  | 0,0155                             | 0,0219 | 0,031 | 0,0181                             | 0,0204 | 0,0244 | 0,0268 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 120                                | 240    | 420   | 60                                 | 90     | 120    | 150    |
| $\tau_A$          | $3,39 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |        |       | $5,85 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |        |        |        |

|                   |                                    |       |        |                                    |        |        |        |
|-------------------|------------------------------------|-------|--------|------------------------------------|--------|--------|--------|
| $\bar{\gamma}_A$  | 0,045                              |       |        | 0,078                              |        |        |        |
| $\bar{\gamma}_E$  | 0,0565                             | 0,066 | 0,0788 | 0,0878                             | 0,0968 | 0,1058 | 0,1132 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 30                                 | 60    | 90     | 15                                 | 30     | 45     | 60     |
| $\tau_A$          | $2,08 \cdot 10^{-6} \text{ g/sec}$ |       |        | $3,45 \cdot 10^{-6} \text{ g/sec}$ |        |        |        |

|                      |                                     |         |         |                                     |        |       |        |        |
|----------------------|-------------------------------------|---------|---------|-------------------------------------|--------|-------|--------|--------|
| $\bar{\gamma}_A$     | 0, 225                              |         |         | 0, 271                              |        |       |        |        |
| $\bar{\gamma}_E$     | 0, 24                               | 0, 2553 | 0, 2695 | 0, 288                              | 0, 304 | 0, 32 | 0, 337 | 0, 355 |
| $\tau_{\text{Min.}}$ | 10                                  | 20      | 30      | 10                                  | 20     | 30    | 40     | 50     |
| $\tau_A$             | $8, 04 \cdot 10^{-6} \text{ g/sec}$ |         |         | $9, 54 \cdot 10^{-6} \text{ g/sec}$ |        |       |        |        |

|                   |                                     |       |      |       |                                     |       |       |        |
|-------------------|-------------------------------------|-------|------|-------|-------------------------------------|-------|-------|--------|
| $\bar{\gamma}_A$  | 0,362                               |       |      |       | 0,513                               |       |       |        |
| $\bar{\gamma}_E$  | 0,381                               | 0,401 | 0,42 | 0,441 | 0,5315                              | 0,553 | 0,578 | 0,5975 |
| $t_{\text{Min.}}$ | 10                                  | 20    | 30   | 40    | 10                                  | 20    | 30    | 40     |
| $\tau_A$          | $1,103 \cdot 10^{-5} \text{ g/sec}$ |       |      |       | $1,189 \cdot 10^{-5} \text{ g/sec}$ |       |       |        |

Tabelle 21

Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors (Abb. 10) nach Gl. 25d) für ein Ar - O<sub>2</sub> Gemisch bei 1 Atm. und Dreibeinzentrierung. Der Anfangstransport ist aus Abb. 9 entnommen. Bei vorgegebenen  $\alpha$  (0,055) ergab die Konstante C = 0,2185.

| % O <sub>2</sub> in Ar | 50                    | 40                   | 30                   | 20                   | 10                   |
|------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\tau_A$ g/sec         | $1,189 \cdot 10^{-5}$ | $1,15 \cdot 10^{-5}$ | $1,01 \cdot 10^{-5}$ | $7,82 \cdot 10^{-6}$ | $4,43 \cdot 10^{-6}$ |
| $\alpha \cdot 10^2$    | 5,5                   | 5,37                 | 5,23                 | 5,14                 | 5,03                 |

| % O <sub>2</sub> in Ar | 5                    | 2                    | 0,7                  |  |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| $\tau_A$ g/sec         | $2,25 \cdot 10^{-6}$ | $9,67 \cdot 10^{-7}$ | $3,39 \cdot 10^{-7}$ |  |
| $\alpha \cdot 10^2$    | 4,97                 | 4,91                 | 4,9                  |  |

Der Thermodiffusionsfaktor zeigte bei kleinen Konzentrationen keinen Abfall mehr, sondern verhielt sich wie erwartet. Daraus folgt für kleine Konzentrationen bei Scheibchen der Schluss, dass der zu kleine Konzentrationsprung zwischen Ober- und Unterseite des Scheibchens (der Konzentrationsausgleich ist nach dem oben gesagten nur durch Diffusion möglich) eine Transporthemmung verursacht. Eine weitere Feinheit ist aus dem Verlauf des Thermodiffusionsfaktors für das Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch bei 2 Atm. zu erkennen. Hier wird der Abfall von  $\alpha$  bei kleinen Konzentrationen relativ nicht ganz so stark wie bei 1 Atm. . Daher erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass ein Teil des Konvektionsstromes bei höherem Druck durch die Scheibchen hindurchgeht.

#### 7. Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei verschiedenen Isotopenzusammensetzungen

In dem vorigen Paragraphen hatten wir uns mit dem Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei Gasgemischen beschäftigt. Kennzeichnend für diese Untersuchung war eine Änderung der Dichte und Zähigkeit mit der Zusammensetzung. Dabei fanden wir einen beträchtlichen Abfall des Thermodiffusionsfaktors. Es lag daher nahe einmal ein Isotopengemisch zu untersuchen, da sich in diesem Falle Dichte und Zähigkeit mit der Zusammensetzung in erster Näherung nicht ändern.

Als Versuchsgas verwendeten wir Neon, das uns die Firma Linde, Nürnberg, lieferte. Untersucht wurden die Isotope Ne<sup>20</sup> und Ne<sup>22</sup> in verschiedenen Zusammensetzungen. Im normalen Gas kommt Ne<sup>22</sup> mit 9,7%, Ne<sup>20</sup> mit 90%

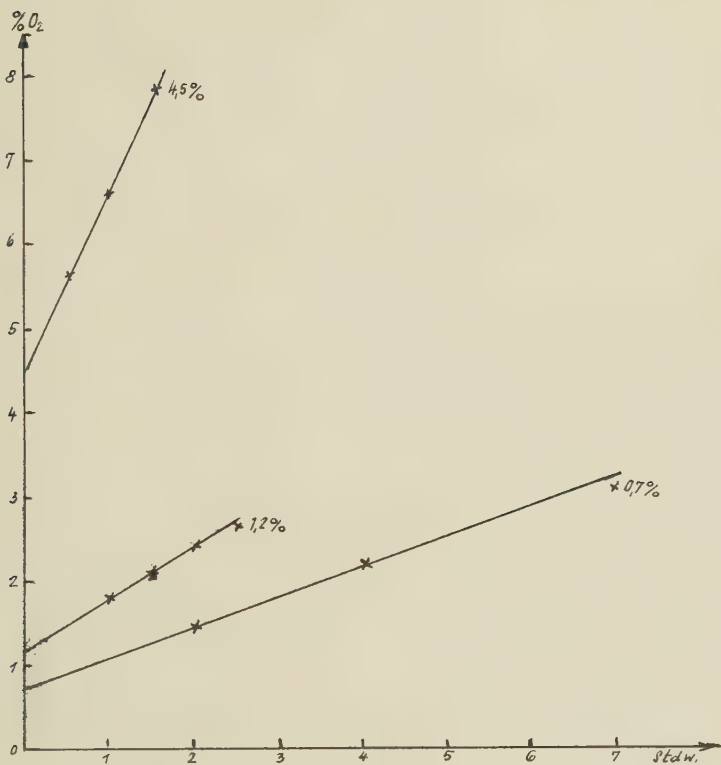


Abb. 11: Homogenisierte Konzentration bei einem Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch unter 1 Atm. mit Dreibeinzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit.  
Anfangstransportgerade bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des O<sub>2</sub>.



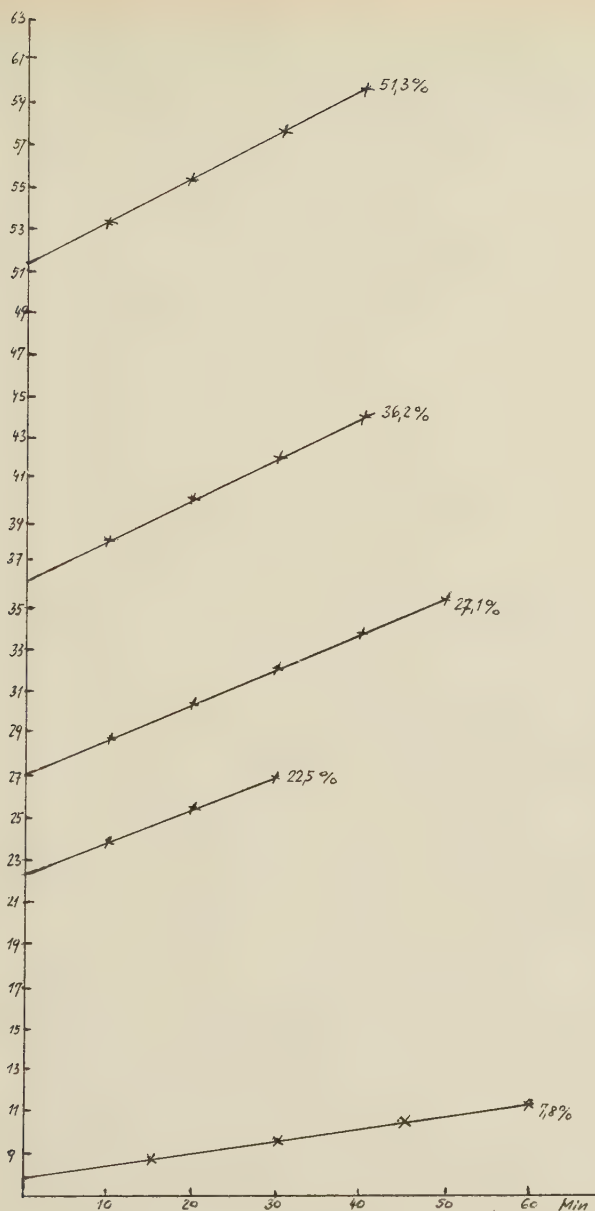


Abb. 11: Homogenisierte Konzentration bei einem Ar-O<sub>2</sub>-Gemisch unter 1 Atm. mit Dreibeinzentrierung in Abhängigkeit von der Zeit.  
Anfangstransport bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des O<sub>2</sub>



und das seltenere Isotop  $\text{Ne}^{21}$  mit 0,3% vor. Wie Clusius zeigte, reichert sich  $\text{Ne}^{21}$  im Trennrohr unter normalen Versuchsbedingungen nicht an. Wir selber konnten bei einer angereicherten homogenisierten Konzentration von ca. 30%  $\text{Ne}^{22}$  keine Veränderung von  $\text{Ne}^{21}$  bei der Analyse mit dem Massenspektrometer beobachten.

Experimentell gingen wir dabei folgendermassen vor:

Nach Evakuieren des Trennrohres C und Vorratsbehälters füllten wir das Trennrohr mit Neon, liessen es eine gewisse Zeit laufen und homogenisierten nach Abschluss des Versuches den Trennrohrinhalt. Besondere Vorsicht war bei der Bestimmung der Ausgangskonzentration geboten. Sie wurde vor Beginn und nach Beendigung des Versuches jeweils neu bestimmt. Nach der ersten Versuchsreihe reicherten wir 30%  $\text{Ne}^{22}$  im Trennrohr an. Dadurch sank die  $\text{Ne}^{22}$  Ausgangskonzentration im Vorratsbehälter. Nach Evakuieren des Trennrohres wurde dasselbe bei der neuen Ausgangskonzentration wieder mit dem Vorratsbehälter verbunden. Um beim gleichen Druck (1 Atm.) arbeiten zu können, füllten wir die nun fehlenden 2640 ccm des Trennrohres mit dem Normalneon von Linde nach. Da dieses aber 9,7%  $\text{Ne}^{22}$  enthielt, stieg die Ausgangskonzentration wieder etwas an. Deshalb war es notwendig, dieselbe laufend zu überprüfen. Zweckmässigerweise reicherten wir daher bei allen Versuchen soweit an, bis die homogenisierte Konzentration die Grössenordnung von 9,7%  $\text{Ne}^{22}$  erreicht hatte. Damit hatte das entnommene Gas die gleiche Konzentration an  $\text{Ne}^{22}$ , wie das dem Vorratsbehälter aus der Stahlbombe von Linde zugeführte Neon. Dadurch gelang es innerhalb einer Versuchsreihe die Ausgangskonzentration konstant zu halten.

Aus diesen Gründen schien es uns auch nicht sinnvoll, unter 3%  $\text{Ne}^{22}$  Ausgangskonzentration herunterzugehen. Hätte man dann auf ca. 10%  $\text{Ne}^{22}$  angereichert, so wären grössere Schwankungen in der Ausgangskonzentration innerhalb eines Versuches eingetreten. Die soeben aufgezeichneten Schwierigkeiten traten auf, weil einerseits der Vorratsbehälter mit 20 l im Verhältnis zum Trennrohr etwas klein war, andererseits das  $\text{Ne}^{22}$  nur bei nicht zu grossem Vorratsbehälter in erträglichen Zeiten abzureichern ist.

Nach jedem Versuch wurde der Trennrohrinhalt homogenisiert; zwei Proben wurden abgezapft und von Herrn Kräutle mit dem Massenspektrometer analysiert. Hierfür möchten wir ihm an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

Nach der Gastheorie muss  $\alpha$  bei Isotopen von der Konzentrationszusammensetzung unabhängig sein. (s. Hirschfelder(7)) Dann ergibt sich aus der vereinfachten Formel für  $\alpha$  bei Isotopen:

$$\alpha = \frac{15 (2A^X + 5) (6C^X - 5) (M_1 - M_2)}{2 A^X (16A^X - 12 B^X + 55) (M_1 + M_2)}$$

In dieser Gleichung ist die Konzentrationsabhängigkeit nicht mehr enthalten. Wir setzen darin die Werte aus Tabelle 1 bei einer mittleren Temperatur von  $69,5^{\circ}\text{C}$  im Trennrohr ein. Dann wird  $\alpha = 0,0261$ . Dieser Wert stimmt mit den gemessenen Werten von Stier (17) überein. Die Transportbestimmungen erfolgen wieder wie im vorhergehenden Abschnitt. (Abb. 12a)

Für die angereicherte Menge im Trennrohr erhalten wir

$$n [\text{g}] = \frac{T_0}{T} V_{\text{Tr}} P \frac{M}{22415} \cdot \frac{\Delta \gamma}{100} = 2,139 \frac{\Delta \gamma}{100}$$

|    |                 |   |                                             |
|----|-----------------|---|---------------------------------------------|
| wo | $T_0$           | = | $273^{\circ}\text{K}$                       |
|    | $T$             | = | $341,5^{\circ}\text{K}$ mittlere Temperatur |
|    | $V_{\text{Tr}}$ | = | 2640 ccm Trennrohrvolumen                   |
|    | $P$             | = | Druck in Atm.                               |
|    | $M$             | = | Molekulargewicht $\text{Ne}^{22}$           |
|    | 22415           | = | Molvolumen in ccm                           |
|    | $\rho$          | = | Dichte $0,72 \cdot 10^{-3} \text{ g/sec}$   |
|    | $\eta$          | = | Zähigkeit $3290 \cdot 10^{-7}$ Poise        |
|    | $n$             | = | Menge des angereicherten Gases in g         |
|    | $t$             | = | Zeit in Sekunden                            |

Der Anfangstransport ist wieder  $\gamma_A = \frac{n}{t}$

Zum Vergleich schreiben wir nochmals die Anfangstransportgleichung

$$\gamma_A = \frac{4}{15} \alpha \gamma (1-\gamma) \left( \frac{\Delta T}{T} \right)^2 \frac{g}{192} \Delta x^2 q \gamma' \cdot \frac{g^2}{\eta} \quad (2a)$$

In dieser Gleichung ist bei Isotopen die Dichte, die Zähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit, welche  $\frac{\Delta T}{T}$  bestimmt, sowie die Konstante  $C'$  Gl. 25a) mit der Zusammensetzung des Gemisches in erster Näherung nicht veränderlich. Es wird dann  $\alpha$ , wenn wir wieder wie bei Gl. 25d) vorgehen

$$\alpha = \frac{\tilde{\gamma}_A \text{ exper.}}{\gamma (1-\gamma) \cdot C} \quad (25e)$$

Hier ist in der Konstanten  $C$  noch zusätzlich  $\frac{g^2}{\eta}$  enthalten. Daraus kann wieder  $\alpha$  bestimmt werden (Abb. 12c). Wir finden  $\alpha$  konzentrationsunabhängig, wie es in der Theorie gefordert wurde. In der Literatur sind bisher  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  in verschiedenen Zusammensetzungen in mittleren Konzentrationsbereichen mit zwei verschiedenen Methoden untersucht worden.

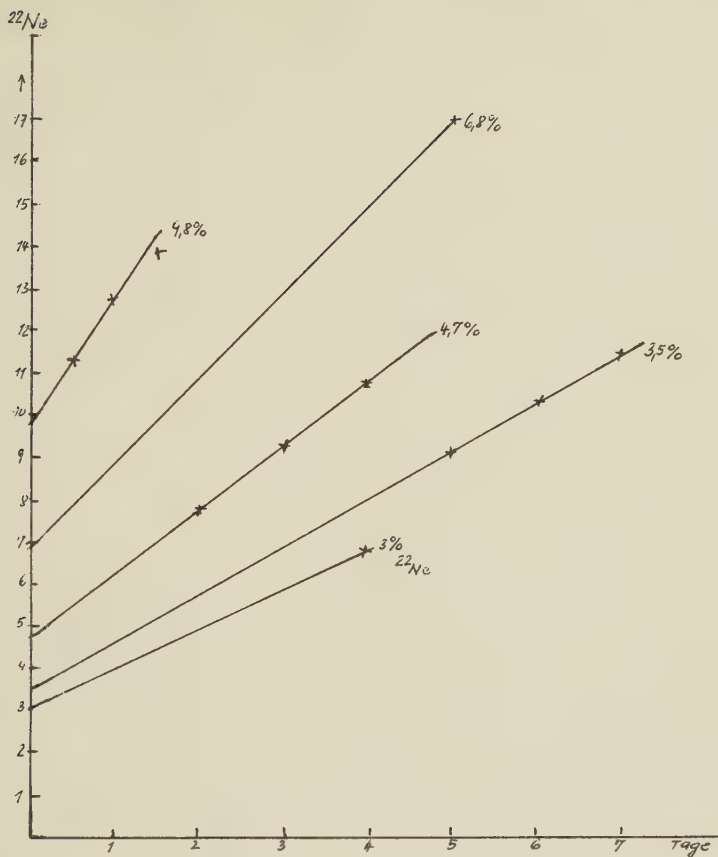


Abb. 12a: Homogenisierte Konzentration bei einem  $^{22}\text{Ne}$ - $^{20}\text{Ne}$ -Gemisch unter 1 Atm. in Abhängigkeit von der Zeit.  
Anfangstransportgerade bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des  $^{22}\text{Ne}$ .



Abb. 12c: Relativer  $\alpha$ -Wert in Abhängigkeit von der Konzentration bei einem  $^{22}\text{Ne}-^{20}\text{Ne}$ -Gemisch bei 1 Atm.

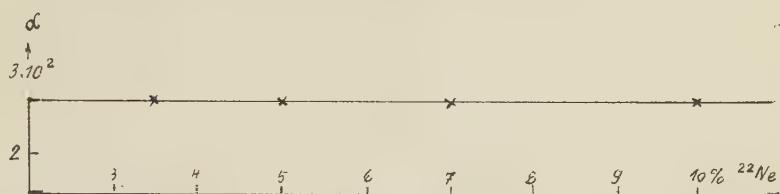
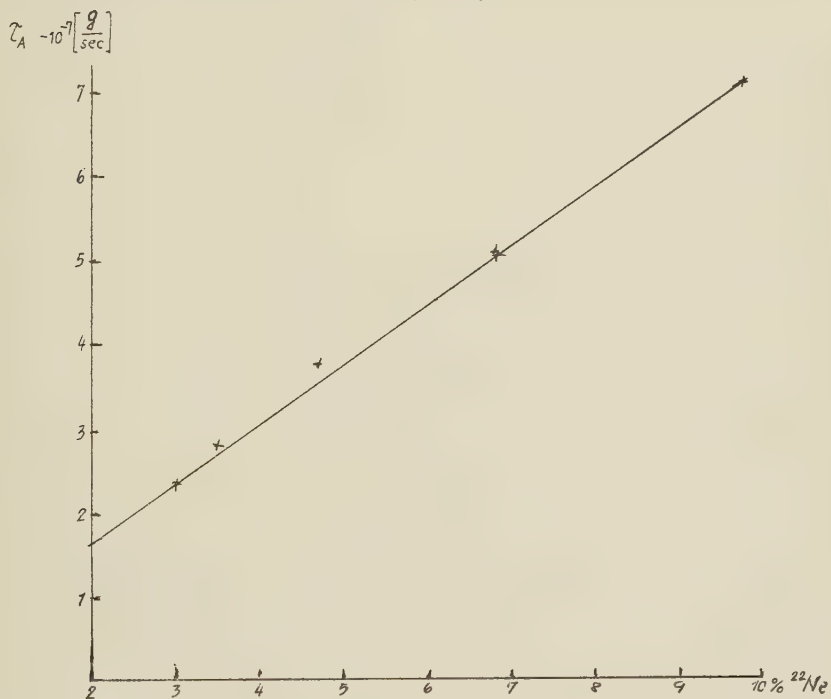


Abb. 12b: Anfangstransport in Abhängigkeit von der Konzentration bei einem  $^{22}\text{Ne}-^{20}\text{Ne}$ -Gemisch bei 1 Atm.





ibbs und Mitarbeiter (19) finden mit ihrem „two bulb-system“ eine weitgehende Konzentrationsabhängigkeit, während Waldmann (9) mit der Methode des Diffusionsthermoeffektes praktisch eine Unabhängigkeit von der Konzentration findet.

Tabelle 22

Anfangstransportgerade (Abb. 12a) Daraus Bestimmung von  $\tilde{\tau}_A$  (Abb. 12b)  $\text{Ne}^{22} - \text{Ne}^{20}$  - Gemisch 1 Atm. Dreibeinzentrierung.  $\tilde{f}_A$  und  $\tilde{f}_E$  gelten für  $\text{Ne}^{22}$ .

|                   |                                   |       |       |                                    |                                    |        |        |
|-------------------|-----------------------------------|-------|-------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|
| $\tilde{f}_A$     | 0,098                             |       |       | 0,068                              | 0,047                              |        |        |
| $\tilde{f}_E$     | 0,1122                            | 0,126 | 0,138 | 0,17                               | 0,0755                             | 0,0925 | 0,1075 |
| $t_{\text{Std.}}$ | 12                                | 24    | 36    | 120                                | 48                                 | 72     | 96     |
| $\tilde{\tau}_A$  | $7,1 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |       |       | $5,05 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ | $3,76 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |        |        |

|                   |                                    |       |        |                                    |  |  |  |
|-------------------|------------------------------------|-------|--------|------------------------------------|--|--|--|
| $\tilde{f}_A$     | 0,035                              |       |        | 0,03                               |  |  |  |
| $\tilde{f}_E$     | 0,09                               | 0,103 | 0,1145 | 0,0675                             |  |  |  |
| $t_{\text{Std.}}$ | 120                                | 144   | 168    | 96                                 |  |  |  |
| $\tilde{\tau}_A$  | $2,77 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |       |        | $2,33 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec}$ |  |  |  |

Tabelle 23

Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors (Abb. 12c) nach Gl. 25e) für ein  $\text{Ne}^{22} - \text{Ne}^{20}$  - Gemisch bei 1 Atm. und Dreibeinzentrierung. Der Anfangstransport ist aus Abb. 12b entnommen. Bei vorgegebenen  $\alpha$  (0,0261) ergab die Konstante  $C = 3,1 \cdot 10^{-4}$ .

|                                        |                     |                      |                     |                      |
|----------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| % $\text{Ne}^{22}$ in $\text{Ne}^{20}$ | 9,8                 | 7                    | 5                   | 3                    |
| $\tilde{\tau}_A \text{ g/sec}$         | $7,1 \cdot 10^{-7}$ | $5,25 \cdot 10^{-7}$ | $3,8 \cdot 10^{-7}$ | $2,35 \cdot 10^{-7}$ |
| $\alpha \cdot 10^2$                    | 2,6                 | 2,6                  | 2,59                | 2,6                  |

# 8. Vergleich zwischen den theoretischen und experimentell gewonnen Werten.

Die Verhältnisse studieren wir an Hand der dimensionslosen Grösse des Umlaufes u. Setzt man in die Anfangstransportgleichung (Gl. 2) die Gl. 7) ein, so ergibt sich

$$u = \frac{\tau_A \text{ theor.}}{\frac{4}{15} \alpha \frac{\Delta T}{T} \gamma (1-\gamma) \eta \frac{D}{\Delta x} \varphi'} \quad (26)$$

In dieser Gleichung muss noch die Diffusionskonstante D berechnet werden. Nach Hirschfelder (7) gilt

$$D_{12} = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2}}{p \Omega_{12}^{(1,1)} (T_{12}^*)}$$

Werden in diese Formel die Werte aus Tabelle 1 bei einer mittleren Temperatur von 1430C eingesetzt, so finden wir für ein Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch D = 0,349/p und für Ar - N<sub>2</sub> - Gemisch D = 0,348/p. Nach Waldmann und Jensen gibt die Berechnung der Korrekturgrösse  $\varphi' = 0,311$  (s. Teil I, 2) Geben wir wieder wie früher bei einem Ar - O<sub>2</sub> - Gemisch von 50-50% Zusammensetzung den  $\alpha$ -Wert vor, so kann u aus Gl. 26) berechnet werden. Da aber der experimentelle Wert vom theoretischen abweicht, definieren wir für die experimentell gefundenen Werte

$$u^x = \frac{\tau_A \text{ experimentell}}{\frac{4}{15} \alpha \frac{\Delta T}{T} \gamma (1-\gamma) \eta \frac{D}{\Delta x} \varphi'} \quad (26a)$$

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und gemessenen Werte zusammengestellt. Das Radienverhältnis für das Drahttrennrohr war wie bei Busen  $R_a/R_i = 27,5$ , für das Isotopentrennrohr  $R_a/R_i = 3$ .

Tabelle 24

| Gemisch                                         | Druck (Atm.) | $\tau_A$ theor.        | $\tau_A$ exper.        | u     | u <sup>x</sup> | u <sup>x</sup> /u |
|-------------------------------------------------|--------------|------------------------|------------------------|-------|----------------|-------------------|
| Ar-O <sub>2</sub> Scheib, Zentr.                | 1            | 1,875 10 <sup>-5</sup> | 1,25 10 <sup>-5</sup>  | 13,95 | 9,21           | 0,667             |
| Ar-O <sub>2</sub> Dreib, Zentr.                 | 1            | 1,875 10 <sup>-5</sup> | 1,189 10 <sup>-5</sup> | 13,95 | 8,7            | 0,635             |
| Ar-N <sub>2</sub> Scheib, Zentr.                | 1            | 2,58 10 <sup>-5</sup>  | 1,71 10 <sup>-5</sup>  | 13,95 | 9,21           | 0,667             |
| Ar-O <sub>2</sub> Scheib, Zentr.                | 2            | 7,46 10 <sup>-5</sup>  | 2,28 10 <sup>-5</sup>  | 55,8  | 17,1           | 0,306             |
| Ne <sup>22</sup> - Ne <sup>20</sup> Dreib, Zen. | 1            | 8,71 10 <sup>-7</sup>  | 7,1 10 <sup>-7</sup>   | 1,585 | 1,29           | 0,816             |

Abb. 13: Verhältnis der experimentellen zu den theoretischen Umlauf-Werten  
in Abhängigkeit vom Druck bei Draht- und konzentrischen Trennrohren,

⊕ Busen, ⊠ Steiner, Δ diese Arbeit

gleiche mittlere Temperatur  
im Trennrohr.

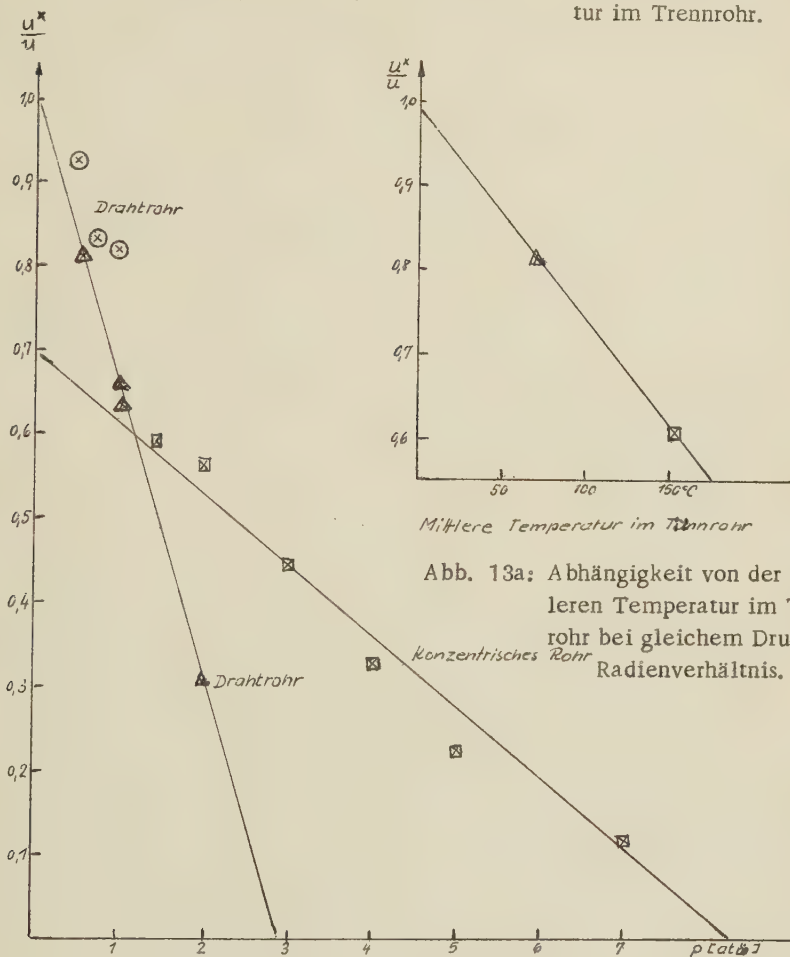


Abb. 13a: Abhängigkeit von der mittleren Temperatur im Trennrohr bei gleichem Druck und Radienverhältnis.



Die Werte gelten bei den Gasgemischen für eine mittlere Temperatur von 143°C im Drahtrohr, bei dem Isotopengemisch für eine mittlere Temperatur von 69,5°C im konzentrischen Rohr.

Zum Vergleich bringen wir noch die von G. Dickel, Busen und Steiner (12) veröffentlichten Werte.

Tabelle 24a

|         | p (Atm.) | mittl. Temp. | $R_a/R_i$ | u     | $u^x$ | $u^x/u$ |
|---------|----------|--------------|-----------|-------|-------|---------|
| Busen   | 0,46     | 416°K        | 27,5      | 2,68  | 2,47  | 0,921   |
|         | 0,70     |              |           | 6,05  | 5,02  | 0,830   |
|         | 0,92     |              |           | 10,59 | 8,66  | 0,818   |
| Steiner | 1,4      | 425°K        | 1,665     | 4,44  | 2,62  | 0,593   |
|         | 2        |              |           | 9,06  | 5,12  | 0,565   |
|         | 3        |              |           | 20,4  | 9,1   | 0,446   |
|         | 4        |              |           | 36,3  | 11,35 | 0,329   |
|         | 5        |              |           | 56,6  | 12,8  | 0,226   |
|         | 7        |              |           | 111,1 | 13,1  | 0,118   |

Bei Gasgemischen lag uns für  $p = 1/2$  Atm. eine Messreihe bei einer Ausgangskonzentration von 1,6%  $O_2$  in A vor. Dieser Wert hätte  $u^x/u = 0,82$  ergeben. Da jedoch wegen der Abnahme des Thermodiffusionsfaktors,  $\alpha$  abgeschätzt werden muss, ist dieser Wert ziemlich unsicher.

Wir haben die in Tabelle 24 gefundenen Werte in Abb. 13 eingetragen. Vergleicht man diese mit denen von Tabelle 24 a (ebenfalls in Abb. 13), so muss für Drahtrohre eine andere Charakteristik als bei konzentrischen Rohren angenommen werden. Weiter werden bei Drahtrohren hohe u-Werte viel schneller als bei konzentrischen Rohren erreicht. Dies wird sofort klar, wenn wir Gl. 7) zur Beurteilung dieser Sachlage heranziehen.

$$u = \frac{\bar{\omega}}{D} \Delta x = \frac{g}{192} \frac{q}{\eta} \frac{\Delta T}{T} \frac{\Delta x^3}{D} \quad 7)$$

Bei der gleichen mittleren Temperatur im Trennrohr ist bei Drahtrohren die Temperaturdifferenz zwischen heisser und kalter Wand sehr gross, während bei konzentrischen Rohren wegen der grossen Heizfläche des inneren Rohres eine wesentlich kleinere Temperaturdifferenz erforderlich ist. Dadurch wird bei Drahtrohren das Verhältnis  $\frac{\Delta T}{T}$  wesentlich grösser als bei konzentrischen Rohren.

Beachten wir dies in Gl. 7), so findet die sehr starke Zunahme von  $u$  bei Draht-trennrohren eine einfache Aufklärung.

Die Abweichungen der Ergebnisse zwischen Busen und dieser Arbeit (gleiche Temperatur und gleiches Radienverhältnis) sind einerseits auf Messfehler zurück-zuführen, andererseits bewirken jedoch zu hohe bzw. zu niedrig abgeschätzte  $\alpha$ -Werte, da  $\frac{u^X}{u} = \frac{\tau_A^{exp}}{\tau_A^{theor}}$ , (s. Gl. 26 und 26a) ist, einen beträchtlichen Feh-ler. Wir sehen weiter aus Tabelle 24a, dass die  $u$ -Werte von der Art der Gemische unabhängig sind.

Man kann aber auch  $u^X/u$  bei verschiedenen Temperaturen, aber gleichem Druck und Radienverhältnis mit den Steinerschen Messwerten vergleichen. Wir haben dies in Abb. 13a getan. Dort ist bei gleichem Druck (1 Atm.) der Mess-wert für Neon bei einer Temperatur von 69,5°C und einem Radienverhältnis = 3 mit dem von Steiner bei einer mittleren Temperatur von 152°C und einem Radienverhältnis = 1,665 verglichen. Wir sehen, dass  $u^X/u$  bei kleiner werdender Temperatur  $T$  zunimmt. Demnach nehmen die parasitären Störungen bei klei-nerer, mittlerer Umlaufgeschwindigkeit im Trennrohr ab.

#### 9. Hinweis auf eine Methode zur Absolutbestimmung des Thermodiffusionsfaktors mit Hilfe des Trennrohres

Aus der Literatur sind mehrere Ansätze bekannt, die die Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors mit Hilfe des Trennrohres zum Ziele haben. Die Vor-züge dieser Methode gegenüber anderen wurde bereits erwähnt. Drickamer (13) und Mitarbeiter gingen dabei von der Endeinstellung ohne Entnahme aus. In ihren Bestrebungen den Thermodiffusionsfaktor zu bestimmen, mussten sie zwei Korrekturgrößen einführen, die wohl kaum zu verallgemeinern sind und die in unübersichtlicher Weise von der Grashof'schen Zahl abhängen.

Hirota und Kobayashi (14) verbesserten die Drickamersche Methode. Sie gin-gen im Prinzip von der Entnahme aus, um einen Ausdruck für  $\frac{dr}{dz}$  zu erhalten. Aber auch sie sind gezwungen, Korrekturgrößen einzuführen.

Unsere Methode stellt im wesentlichen eine Verknüpfung der Endeinstellung ohne Entnahme mit dem Eigentransport und damit auch mit dem Anfangstrans- port dar. Das sind drei Größen, welche experimentell bestimmbar sind. Der Sinn dieser Verknüpfung liegt darin, die sonst notwendigen Korrekturgrößen, die durch die Differenz zwischen Experiment und Theorie bedingt sind, zu elemi-nieren. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass die Störungen im Trennrohr bei den Anreicherungen mit und ohne Entnahme die gleichen sind.

Der Eigentransport lautet:

$$\tau_E = \tau_A (1 - e^{-T_s}) \quad 4)$$

Die Verknüpfung von  $\tau_E$  mit  $T_s$  wird durch den Anfangstransport

$$\tau_A = \frac{4}{15} \Delta e l \omega \varphi' \quad 2)$$

hergestellt. Als Anfangstransportkenngrösse definieren wir:

$$t = \frac{4}{15} \Delta e l u \varphi' \quad 2b)$$

und

$$t^x = \frac{t}{\gamma(1-\gamma)}$$

Die Trennröhrkenngrösse bei Entnahme kann aus Gl. 4) ermittelt werden, andererseits hängt sie nach Gl. 5)

$$T_s = \frac{S}{(0,1 u^2 \varphi' + 1)} \quad 5)$$

mit der Entnahmegeschwindigkeit zusammen, welche in Seingeht.

$$S = \frac{V \Delta Z}{D} \quad 6)$$

Bereits früher hatten wir die Trennröhrkenngrösse ohne Entnahme

$$T_t = \frac{t^x}{(0,1 u^2 \varphi' + 1)} \frac{\Delta Z}{\Delta x} \quad 9a)$$

abgeleitet. Sie kann als Logarithmus des Trennfaktors experimentell gemessen werden.

$$\ln q = T_t \quad 9)$$

Formen wir Gl. 5) etwas um, so erhält man

$$(0,1 u^2 \varphi' + 1) = \frac{S}{T_s} \quad 5a)$$

und

$$u = \sqrt{\frac{\frac{S}{T_s} - 1}{0,1 \psi'}} \quad (5b)$$

Setzen wir 5a) und 5b) in Gl. 9a) ein, dann lautet diese

$$T_t = \frac{\frac{4}{15} \alpha \frac{\Delta T}{T} \sqrt{\frac{S}{T_s} - 1} / 0,1 \psi' \varphi'}{\frac{S}{T_s}} \frac{\Delta Z}{\Delta x}$$

und nach  $\alpha$  aufgelöst

$$\alpha = \frac{T_t}{\frac{4}{15} \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{T_s}{S} \cdot \varphi' \sqrt{\frac{S}{T_s} - 1} \frac{\Delta Z}{\Delta x}} \quad (27)$$

Steiner (2) berücksichtigt die irreversiblen Einflüsse im Trennrohr, indem er dem Rückdiffusionsfaktor in der Transportgleichung eine weitere Korrekturgrösse hinzuffügt, so dass

$$\tau = \tau_A - K \frac{d\gamma}{dz} - p + \sigma \gamma \quad (1a)$$

wird,

wobei

$$p = \varrho q D \frac{d\gamma}{dz}.$$

Damit tritt anstelle von  $0,1 u^2 \psi' + 1$  der Wert  $0,1 u^2 \psi' + (J+1)$

Nach dieser Korrektur wird der Thermodiffusionsfaktor

$$\alpha = \frac{T_t}{\frac{4}{15} \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{\varphi'}{S} \sqrt{\frac{ST_s - T_s^2(J+1)}{0,1 \psi'}} \frac{\Delta Z}{\Delta x}} \quad (27a)$$

In dieser Gleichung sind alle Grössen bis auf  $J$  bekannt. Wie Steiner berichtet, ist  $J$  bei niedrigen Drucken (1,4 Atm.  $J = 0,4$ , 2 Atm.  $J = 0,6$ ) klein, nimmt aber mit wachsendem Druck erheblich zu. Das Glied mit  $J$  kann aber weitgehend unterdrückt werden, wenn die Entnahmegeschwindigkeit sehr klein gehalten wird. Dies hat zur Folge, dass  $\tau_E$  klein wird und dementsprechend auch  $T_s$ . Ausserdem wird bei kleinen Entnahmegeschwindigkeiten  $\Delta\gamma$  sehr gross, wodurch  $\tau_E$  sehr genau experimentell bestimmbar ist. Natürlich wird bei abnehmenden  $v$  auch  $s$

klein, aber bei zunehmendem Druck wird auch  $D$  kleiner. Arbeitet man nicht bei zu kurzen Trennrohren, so erhält man auch bei kleinen Entnahmegeschwindigkeiten brauchbare  $s$ -Werte (Gl. 6).

Wir haben  $\alpha$  aus den Steinerschen Werten, die ja nicht auf kleine Entnahmegeschwindigkeiten abgestimmt sind, bei 3 verschiedenen Drucken berechnet und fanden bei 1,4 Atm.  $\alpha = 0,0206$ , bei 2 Atm.  $\alpha = 0,0215$  und bei 3 Atm.  $\alpha = 0,0218$ .

## V. Zusammenfassung

Im Verlaufe unserer Transportuntersuchungen haben wir zwei verschiedene Anreicherungsverfahren, nämlich die Dickelsche und die Endbehältermethode, besprochen.

Erstens kann die Dickelsche Methode zur Analyse von verunreinigten Gasgemischen Verwendung finden. Dabei haben wir gleichzeitig die Anreicherung einer kleinen Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt und die homogenisierte Gasmenge bis zur Hälfte der Endeinstellungszeit als linear anreichernd gefunden. Zweitens wurde die Dickelsche Methode zur Untersuchung des Thermodiffusionsfaktors herangezogen. Bei Isotopengemischen ergab sich dieser Konzentrationsunabhängig. Wie auch andere Autoren stellten wir bei binären Gasgemischen eine Konzentrationsabhängigkeit fest. Wichtig war uns vor allen Dingen, das Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei kleinen Konzentrationen.

Es konnte weiter gezeigt werden, wie aus der Endeinstellung die homogenisierte Endeinstellung (ohne Entnahme) im Trennrohr bestimmt werden kann.

Als zweite Methode wurde noch die von manchen Autoren benutzte Endbehältermethode hinsichtlich der ihr grundsätzlich innewohnenden Fehler untersucht. Bereits dort haben wir auf die verbesserte Auffassung und die exaktere Methode von G. Dickel hingewiesen. Weiter wurde unter Benützung einer Veröffentlichung von G. Dickel, Busen und Steiner eine Charakteristik für die Umlaufkenngrösse  $u$  bei Draht- und konzentrischen Trennrohren in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur festgestellt.

Zum Schluss gaben wir einen Hinweis für die Absolutbestimmung des Thermodiffusionsfaktors. Die noch ausstehende Klärung der gesamten Verhältnisse muss einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

VI. Literaturverzeichnis

- |                                                         |                                                                    |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| (1) G. Dickel                                           | Analytische Methoden, Lunge-Berl                                   |
| (2) W. Steiner                                          | Dissertation, Univ. München 1957                                   |
| (3) H. Jensen u. L. Waldmann                            | Naturw. 29 467-68 (1941)                                           |
| (4) R. Clark Jones und W. H. Furry                      | Rev. Mod. Physics 18/153 (1946)                                    |
| (5) H. Suntheimer                                       | Dissertation                                                       |
| (6) K. H. Busen                                         | Dissertation Mitte 1956                                            |
| (7) J. Hirschfelder, Th. Curtis,<br>B. Bird             | Molekular Theory of Gases and Liquids,<br>New York 1954, S. 528 ff |
| (8) T. L. Ibbs, Atkins, Bastick                         | Proc. Roy. Soc. A 172 1612                                         |
| (9) L. Waldmann                                         | Z. Physik 124 2 (1947)                                             |
| (10) T. Kihara                                          | zu finden in Molekular Theory of Gases,<br>S. 608 ff               |
| (11) K. Clusius, M. Huber                               | Z. Naturforschung 10a „Die Trennschaukel“                          |
| (12) G. Dickel, K. H. Busen,<br>W. Steiner              | Z. Phys. Chem. Neue Folge 17 1/2 (1958)                            |
| (13) N. C. Pierce, R. B. Duffield,<br>H. G. Drickhammer | Journ. Chem. Physics 18/950 (1950)                                 |
| (14) K. Hirota u. Y. Kobayashi                          | Journ. Chem. Physics 21/2 246 (1953)                               |
| (15) S. R. de Groot                                     | Physica 9 (801) 1942                                               |
| (16) K. E. Grew u. Atkins                               | Proc. Phys. Soc. 48, 445                                           |
| (17) L. Stier                                           | Phys. Rev. 62, 548 (1942)                                          |
| (18) J. E. Lenard-Jones                                 | zu finden bei (7)                                                  |
| (19) T. L. Ibbs, N. E. Wild und<br>H. R. Heath          | Proc. Roy. Soc. A 178 380 (1941)                                   |

## Lebenslauf

Ich, Werner Spielmann, wurde am 26. 2. 29 als Sohn des Polizei-Inspektors Friedrich Spielmann und seiner Ehefrau Maria, geb. Lehrer, in Stuttgart geboren.

Von 1936 - 1940 besuchte ich die Johannes- und Prag-Volksschule in Stuttgart. Anschliessend trat ich in die Dillmann-Oberschule in Stuttgart ein und legte dort im Juni 1949 die Reifeprüfung ab.

Da mein Vater 1947 starb, absolvierte ich zunächst eine Praktikantenzeit als Schlosser. Im Wintersemester 1950/51 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität in München. Nachdem ich 1954 das Vordiplom abgelegt hatte, fing ich im Februar 1956 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München mit meiner Diplomarbeit an und arbeitete seit Januar 1957 an der vorliegenden Dissertation.

Während der Ferien war ich häufig als Werkstudent tätig.





